Feb 7.

LEITFADEN

FÜR

EISENHÜTTEN-LABORATORIEN.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

LEITFADEN

FÜR

EISENHÜTTEN-LABORATORIEN

VON

A. LEDEBUR,

Professor an der Königlichen Bergakademie zu Freiberg in Sachsen.

MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

Separatabdruck

aus der

„Chemisch-technischen Analyse“,

herausgegeben von Prof. Dr. Jul. Post.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1880.

INHALTSVERZEICHNISS.

Eisenhüttenbetrieb.

Uebersicht. Der gesammte Eisenhüttenbetrieb zerfällt in die Darstellung des Roheisens (grauen, halbirten und weissen) und des schmiedbaren Eisens (Schweisseisens und Flusseisens; nach der Härtbarkeit unterschieden als Schmiedeeisen und Stahl). — Den Rohstoff für die gesammte Roheisendarstellung bilden die Eisenerze, Eisensauerstoffverbindungen mit oder ohne chemisch gebundenem Wasser, welche mit geeigneten „Zuschlägen“ zur Bildung einer Schlacke von der geeigneten Schmelzbarkeit beschickt werden; das Material für die Darstellung schmiedbaren Eisens bilden entweder gleichfalls Erze oder in überwiegend zahlreicheren Fällen das aus diesen dargestellte Roheisen.

Nicht auf allen Eisenwerken wird bis jetzt die Betriebsführung durch regelmässig fortgesetzte chemische Untersuchungen der Rohstoffe und Betriebserzeugnisse unterstützt. Besonders auf kleineren Werken, wo die Kosten der Unterhaltung eines Laboratoriums empfindlicher sich geltend machen, fusst man häufig lediglich auf praktischen Erfahrungen und empirischen Versuchen. Trotzdem wird kein wissenschaftlich gebildeter Eisenhüttenmann die Nützlichkeit solcher Untersuchungen verkennen. Ganz besonders wichtig müssen sie für die vernunftgemässe Führung eines Hochofenbetriebes erscheinen, theils zur Erkennung des Charakters jeder zur Verfügung stehenden Erzsorte, theils zur stöchiometrischen Berechnung der Beschickung gemäss der verlangten Beschaffenheit des Roheisens, theils (besonders bei mangelhafter Beschaffenheit des Erzeugnisses) zur Ermittelung der Zusammensetzung der Schlacken (wodurch zugleich die Richtigkeit der erwähnten stöchiometrischen Berechnung geprüft wird) und des Roheisens; endlich, um den Verlauf des Hochofenprocesses und den Wärmeverbrauch bei demselben klarer, zuverlässiger beurtheilen zu können, durch zeitweilige Untersuchung der Gase. Aber auch für die Darstellung schmiedbaren Eisens, insbesondere für die neueren Zweige derselben, sind fortgesetzte chemische

Untersuchungen von unverkennbarem Nutzen, sei es zur einfachen Werthbestimmung eines Materials (Roheisens, Ferromangans, Erzes) oder Products, sei es zur wissenschaftlichen Aufklärung von Erscheinungen, wichtig für den Verlauf der Processe, über deren Ursachen der Praktiker ohne die Unterstützung der analytischen Chemie sich leicht irrigen Voraussetzungen hingiebt. Soll aber jenes Ziel erreicht werden, dass auch auf allen kleineren Werken die chemische Untersuchung an Stelle empirischer Beurtheilung trete, so muss der Eisenhüttenmann selbst, der Betriebsleiter oder ein Gehülfe desselben, im Stande sein, neben seinen übrigen Berufsgeschäften die Untersuchung vorzunehmen; und hierzu ist erforderlich, dass die von ihm zu benutzenden Methoden mit einfachen Apparaten und mit einer möglichst geringen Zahl käuflicher oder doch in einfacher Weise darzustellenden Reagentien ausführbar seien.

Rohstoff. Das Probenehmen. Bei einem Haufwerke von Erzen oder Zuschlägen zeigt das einzelne Stück oft erhebliche Abweichungen von der durchschnittlichen Zusammensetzung. Um daher eine richtige Durchschnittsprobe zu bekommen, zerkleinert man erst eine grössere Anzahl Stücke. Ist das Erz grobstückig und steht eine Zerkleinerungsmaschine (Pochwerk, Walzwerk, Steinbrecher) zur Verfügung, so lässt man am geeignetsten einige Hektoliter des Erzes, nachdem die Maschine mit dem Besen von dem noch anhaftenden Erzstaube gereinigt ist, auf Nussgrösse zerkleinern. Von dieser zerkleinerten Masse nimmt man mit einer Schaufel ungefähr 1 kg Erz heraus, zerstösst dasselbe in einem grossen, aus hartem Gusseisen oder besser aus Gussstahl gefertigten Mörser zu einem gröblichen Pulver, breitet dasselbe auf einer flachen Tafel kreisförmig aus, nimmt davon den vierten Theil in Form eines Quadranten heraus, zerkleinert dasselbe weiter, nimmt abermals ein Viertel davon u. s. f., bis schliesslich als Durchschnittsprobe ein kleiner Rest (20 bis 30 g) bleibt, welcher durch ein Sieb mit 25 Maschen auf 1 cm Länge hindurchgeht. Sollte bei diesem Sieben ein kleinerer Rückstand in gröberen Stücken nicht durch die Maschen hindurchgehen, so wird derselbe weiter zerkleinert und mit dem früher Durchgegangenen sorgfältig gemischt; denn häufig besteht dieser Rest aus Stückchen von anderer Zusammensetzung, als das zuerst Durchgegangene. War das Erz schon im feinstückigen Zustande angeliefert, so fällt die Zerkleinerung in der Maschine weg; man nimmt dann an verschiedenen Stellen des Haufens kleine Mengen (mindestens im Ganzen 1 kg, bei weniger feinstückigen Materialien entsprechend mehr) mit der Schaufel heraus und zerkleinert sie in der beschriebenen Weise.

Die gesiebte Probe wird zur vollständigen Austreibung des hygroskopischen Wassers bei 110 bis 120° getrocknet. Bei grossem Feuchtiggehalte empfiehlt sich schon eine vorläufige Trocknung der rohen Erzprobe auf der Decke eines Ofens oder dergleichen, ehe die Zerkleinerung vorgenommen wird.

Eisenerze. I. *Die trockne oder Schmelzprobe.* Seit Vervollkommnung der analytischen Methoden auf dem nassen Wege, ist die trockne Probe, welche früher eine wichtige Controle des Hochofenbetriebes bildete, selten geworden, sofern es sich nur um eine Beurtheilung einzelner Erzsorten handelt; wohl aber kann sie sich als recht nützlich erweisen, wenn eine stöchiometrisch berechnete Beschickung im Kleinen geprüft werden soll, bevor man daran geht, sie im Hochofen zu schmelzen.

Dieselbe beruht auf einem Schmelzen des Erzes im Tiegel mit Kohle, wobei das Eisen reducirt und als Regulus („König") zusammengeschmolzen wird, die übrigen festen Bestandtheile aber zu einer Schlacke sich vereinigen. Der Regulus enthält naturgemäss Kohlenstoff (bis 5 Proc.); gewöhnlich Silicium (meistens 0,5 bis 1,5 Proc., unter Umständen, welche die Siliciumreduction befördern, aber bis 10 Proc.); sehr häufig Mangan (Spuren bis 10 Proc., entsprechend dem Mangangehalte des Erzes); auch Kupfer, Kobalt, Nickel u. s. w. können darin vorkommen. Kurz, man erhält durch die Schmelzprobe thatsächlich Roheisen, und das Gewicht des Königs stellt nicht den reinen Eisengehalt der Probe, sondern das Ausbringen von Roheisen dar, kann also wohl geeignet sein, das Ausbringen im Hochofen zu controliren. Damit nun aber beim Schmelzen der Probe der König von der sich mit bildenden Schlacke sich rein sondere und insbesondere auch, damit nicht abnormale Mengen fremder Körper reducirt und von dem Könige aufgenommen werden, muss die Schlacke eine solche Zusammensetzung haben, dass sie die für die Temperatur des Probirofens erforderliche Schmelzbarkeit erhält und, so viel es angeht, in ihrer Zusammensetzung mit einer guten Hochofenschlacke möglichst übereinstimmt. Nun ist aber die Zusammensetzung der Gangart des Erzes selten allein im Stande, diese Bedingung zu erfüllen, und man beschickt deshalb die Probe mit entsprechend gewählten Zuschlägen. Da die constituirenden Bestandtheile einer Hochofenschlacke Kieselsäure, Kalk (beziehentlich Magnesia) und Thonerde sind und die quantitative Zusammensetzung derselben durchschnittlich sich derjenigen eines Bisilicats nähert, in welchem das Verhältniss des Thonerdegehalts zu dem Gehalte an sonstigen Basen nicht erheblich kleiner als $^1/_{12}$ und nicht erheblich grösser als $^1/_{25}$ zu sein pflegt, so wird es darauf ankommen, die Zuschläge für die Bildung einer solchen Schlacke möglichst entsprechend zu wählen. Man wird demnach dem Erze fast immer entweder Kalk oder Kieselsäure oder auch Kieselsäure und Thonerde zuzufügen haben und demnach, wie beim Betriebe im Grossen, als Zuschläge hauptsächlich Calciumcarbonat (Marmor, Kreide), Quarz oder Thon (Thonschiefer, Porcellanthon u. s. w.) verwenden. Ist nun (bei der Controle des Ausbringens einer schon länger benutzten und öfter probirten Erzsorte) ihr allgemeines Verhalten bereits bekannt, so benutzt man die durch die früheren Versuche als am geeignetsten befundenen Zuschläge; handelt es sich aber darum, ein neues Erz zu probiren, so muss die äussere Be-

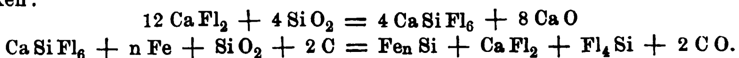
schaffenheit dem Probirer als Richtschnur für die Wahl der Zuschläge dienen. Gewöhnlich schmilzt man in diesem Falle mehrere abweichend beschickte Proben, und der Ausfall derselben, insbesondere das Aeussere der erfolgenden Schlacken, giebt ein Mittel, *auf empirischem Wege das Verhalten des Erzes kennen zu lernen.* — Auch das *Gewichtsverhältniss, nach welchem mehrere Erzsorten am geeignetsten gattirt* und beschickt werden, um im Hochofen gemeinschaftlich verschmolzen zu werden, lässt sich entweder in solcher Weise empirisch ermitteln oder es kann wenigstens, wie schon angedeutet wurde, die Schmelzprobe als vorläufige Prüfung der Schmelzbarkeit einer auf stöchiometrischem Wege berechneten Hochofenbeschickung benutzt werden; und diese letztere Anwendung der Schmelzprobe dürfte in jetziger Zeit die häufigste sein.

Sieht man jedoch von letzterer Benutzung der Schmelzprobe ab, will man also nur auf sichere Weise das Roheisenausbringen ermitteln und allgemeine Schlussfolgerungen auf die Schmelzbarkeit des Erzes ziehen, so kann man mit Vortheil auch solche Zuschläge wählen, die zwar im Grossen keine Verwendung finden, beim Schmelzen im Tiegel aber die Entstehung einer leichtflüssigen Schlacke und somit das Gelingen der Probe befördern; hierher gehören Flussspath [1]), weisses eisen- und bleifreies Glas u. a. m.

Die in den Eisenhütten-Laboratorien üblichen Zuschläge sind demnach, sofern nur das Roheisenausbringen ermittelt werden soll, folgende:

---

[1]) Flussspath bildet sehr leichtflüssige Schlacken, befördert aber bei Gegenwart von Quarz in hohem Grade die Aufnahme von Silicium durch das Eisen, indem sich znnächst Kieselfluorcalcium bildet, welches an das flüssige Eisen seinen Siliciumgehalt abgiebt. Man kann sich den Vorgang folgendermaassen denken:



$$12\,CaFl_2 + 4\,SiO_2 = 4\,CaSiFl_6 + 8\,CaO$$
$$CaSiFl_6 + n\,Fe + SiO_2 + 2\,C = Fe_n\,Si + CaFl_2 + Fl_4Si + 2\,CO.$$

Daher ist ein Zusatz von Flussspath nicht selten die Ursache eines erheblich zu grossen Ausbringens bei der Probe und nur mit Vorsicht zu benutzen.

	Auf 1 Gewichtstheil Erz Gewichtstheile Zuschläge
a. Für reiche Erze mit nicht deutlich erkennbarer Gangart:	
1. Gaare, möglichst eisenfreie Hochofenschlacke	0,5
2. Gemisch aus gleichen Theilen weissen (eisen- und bleifreien) Glases und Calciumcarbonates (Kalkspath, Marmor, Kreide)	0,5
b. Für Erze mit erkennbar quarziger Gangart, sowie für eisenreiche Frisch- und Schweissschlacken	
bei gleichzeitiger Anwesenheit von Thonerde neben Kieselsäure:	
3. Gemisch aus 1 Thl. Glas mit 4 Thln. Calciumcarbonat	0,5 bis 0,7
bei thonerdefreien Erzen:	
4. Gemisch aus 1 Thl. Thon mit 2 Thln. Calciumcarbonat	0,5 bis 0,7
c. Für Erze mit vorwiegendem Thongehalte [1]) (Thoneisensteine):	
5. Calciumcarbonat	0,25 bis 0,4
6. (bei geringerem Kieselsäuregehalte) Gemisch aus 1 Thl. Glas und 2 Thln. Calciumcarbonat	0,4 bis 0,6
d. Für Erze mit kalkiger Gangart (durch das Aufbrausen beim Befeuchten mit Säuren erkennbar):	
7. Gemisch aus 1 Thl. eisenfreiem Thon mit 2 Thln. Quarz	0,3 bis 0,5

Ist die Beschaffenheit des Erzes sehr zweifelhaft und nur die Abwesenheit kalkiger Gangart mit Sicherheit nachgewiesen, so setzt man den Zuschlägen Nr. 1 bis 6 wohl etwas Flussspath (ca. $^1/_4$ des Gemenges) zu, wodurch in fast allen Fällen die Schmelzung erleichtert wird.

Geräthe zur Durchführung der Schmelzprobe. Hierzu sind erforderlich:

[1]) Der Ausdruck „Tho" setzt bekanntlich die Gegenwart von Kieselsäure neben Thonerde voraus.

1. *Ein Tiegelschmelzofen.* Am geeignetsten ist ein Schachtofen mit natürlichem Luftzuge. Fig. 1 und 2 stellen den im Eisenhütten-Laboratorium der Freiberger Bergakademie für diesen Zweck mit gutem Erfolge benutzten Ofen dar. Der Schachtquerschnitt hat quadratische Form mit 350 mm Seitenlänge, Schachthöhe von Oberkante des Rostes bis Unterkante des Fuchses 350 mm, bis zur Mitte der Einschüttöffnung 665 mm; Höhe des Fuchses 125 mm, Essenweite 250 mm im Quadrate, Essenhöhe 19 m. Die durch eine Chamotteplatte *G* geschlossene obere Oeffnung dient zum Nachfüllen von Brennstoff, während eine an der Stirnseite des Ofens befindliche, durch zwei eingesetzte und mit Thon verstrichene gewöhnliche Chamottesteine geschlossene Oeffnung *F* unmittelbar oberhalb des Rostes zum Herausnehmen der Tiegel nach beendigtem Schmelzen benutzt wird. Zur Verstärkung des Essenzuges steht der (nach dem Arbeitsraume zu durch eine Thür verschlossene) Aschenfall durch einen Canal mit der freien Luft in Verbindung; die Regulirung des Zuges erfolgt durch einen in die Esse eingemauerten Schieber. Der Ofen reicht zum gleichzeitigen Schmelzen von 12 Proben aus.

Fig. 1.

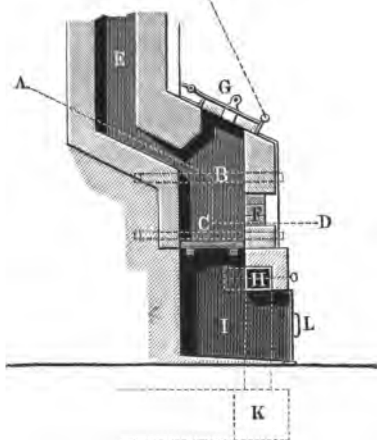
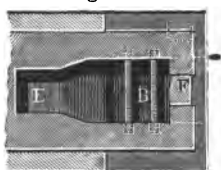


Fig. 2.



2. *Tiegel.* Sogenannte hessische Probirtuten mit Fuss [1]), im Lichten 45 mm weit, 55 mm hoch, mit Fuss 90 mm hoch, sind am empfehlenswerthesten. Dieselben müssen, ehe sie benutzt werden können, ein Kohlenfutter erhalten, welches theils das Zusammenfritten der Probe mit den Tiegelwandungen verhüten, theils als Reductionsmaterial dienen soll. Man pulvert gewöhnliche Holzkohle, siebt sie durch ein Haarsieb, befeuchtet sie mit schwacher Gummi-Arabicum-Lösung, bis sie leicht ballt, ohne an die Hand Feuchtigkeit abzugeben, füllt den Tiegel mit der Masse an und drückt sie nun mit Hülfe eines aus Buchsbaumholz oder Messing gefertigten und glatt gedrehten „Mönchs", Fig. 3, in die richtige Form, indem man die Spitze des letzteren in der Mitte des gefüllten Tiegels einsetzt, ihn unter starker Drehung allmälig eindrückt, bis der über-

---

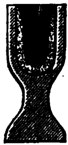
[1]) Bezugsquelle: L. F. Goebel in Epterode bei Grossalmerode in der preuss. Provinz Hessen.

stehende Rand desselben auf dem Tiegelrande aufstösst, und nun unter fortgesetzter Drehung in gleicher Richtung wieder herauszieht. Ein pfeifender Ton bei Beendigung des Eindrückens dient als Kennzeichen für die hinlänglich feste Zusammendrückung des Futters. Die Tiegel werden dann an einem warmen Orte zur Trocknung aufgestellt. Fig. 4 stellt einen derartigen mit Kohlenfutter versehenen Tiegel dar.

Fig. 3.



Fig. 4.



3. *Eine Zange* (von geeigneter Form zum Herausheben der Tiegel).

Die Ausführung der Schmelzprobe im Einzelnen. Diese verläuft folgendermaassen: Man wägt 2 g des zu untersuchenden Erzes ab, mischt dasselbe in einer porcellanenen oder messingenen Mischkapsel mit den ebenfalls abgewogenen (oder bei einiger Uebung mit einem kleinen Löffel abgemessenen) Zuschlägen, schüttet das Gemenge behutsam in die Mitte des Tiegels und führt durch mehrmaliges Aufklopfen des letzteren auf die Tischplatte eine dichte Lagerung des Erzes herbei. Sollte an den Wänden etwas Erz haften geblieben sein, so entfernt man es mit einem feinen Pinsel. Der Raum oberhalb des Erzes wird nun bis über den Rand des Tiegels mit trocknem Holzkohlenpulver angefüllt, dieses mit dem Ballen der Hand eingedrückt und dann ein kreisrunder Holzkohlendeckel oder, wo dieser nicht zu erlangen ist, ein Thon- oder Graphitdeckel, für das Entweichen der Gase mit kleinem Loche in der Mitte versehen, zum Verschlusse des Tiegels oben darauf gelegt. Nunmehr werden die Tiegel in geeigneter Vertheilung in den Ofen eingesetzt, und zwar stellt man sie meistens auf einen Untersatz oder „Käse" aus feuerfestem Thon von etwa 30 mm Stärke, da in unmittelbarer Nähe des Rostes die eintretende kalte Luft, besonders bei Anwendung dichten Brennstoffs, allzu abkühlend wirkt. Als Brennmaterial eignen sich aschenarme Koks in Stücken von 4 bis 5 cm Durchmesser; auch Holzkohlen sind brauchbar, meistens aber erheblich theurer und mitunter wegen der zahlreichen durch die Esse entweichenden Funken nicht ohne Gefahr für die Nachbarschaft. Man füllt mit der Hand die Kohlenstücke behutsam um die Tiegel herum, schüttet dann, wenn ein Umwerfen der letzteren nicht mehr zu befürchten ist, den Ofen bis an den Fuchs voll Brennstoff und entzündet schliesslich von oben durch aufgebrachtes trocknes Holz oder dergleichen. Wenn die Gluth bis zum Roste durchgedrungen ist, wird frisch nachgeschüttet und dieses so oft wiederholt, dass die Tiegel stets mit glühenden Kohlen bedeckt bleiben. Anfänglich giebt man schwächeren Zug (um nicht vorzeitige Verschlackung der Eisenoxyde herbeizuführen) und erst gegen Ende des Schmelzens wird der Schieber voll geöffnet. Man hält den Ofen 1 bis $1^1/_4$ Stunden lang gefüllt und hört dann mit Nachschütten auf, so dass die ganze Schmelzzeit $1^1/_2$ Stunden währt. Die Tiegel werden am besten noch heiss herausgenommen (um ein zu festes Anhaften am

Roste zu verhüten), nach dem Erkalten wird der Deckel abgelöst und der Tiegel entleert. Bei gut geflossener Probe befindet sich zu unterst der rundliche König, darüber die glasige oder steinige, in allen Fällen nur wenig eingemengte Eisenkörner enthaltende Schlacke. Letztere wird nach erfolgter Besichtigung im Mörser zerstossen, dann auf einer Glas- oder Porcellanschale mit Hülfe eines Magneten nach Eisenkörnchen durchsucht. Mit dem Finger oder einer Federfahne befreit man dieselben vom Magneten, nachdem man durch mehrmaliges Aufstossen des letzteren die mit anhaftenden Schlackentheilchen abgeschüttelt hat, und wägt sie mit dem Könige zusammen aus.

Beurtheilung der Beschickung aus der Schmelzprobe. Bei richtig gewählter Beschickung ist die Schlacke hell gefärbt, der König fest, im Bruche lichtgrau oder halbirt oder bei grossem Mangangehalte auch weiss, spiegeleisenartig; bei zu basischer Beschickung ist die Schlacke steinig oder erdig; der König mürbe, mit gross ausgebildeten Graphitblättern durchsetzt und an der Oberfläche von denselben überzogen, der König pflegt dann ferner in Folge grösseren Siliciumgehaltes schwerer zu sein als bei ärmerer Beschickung; eine zu kieselsäurereiche Beschickung liefert einen zähen schmiedbaren König, der in Folge unvollständiger Reduction und Kohlung leichter ist als bei normaler Beschickung, und eine grün oder schwarz gefärbte Schlacke. Ein Mangangehalt des Erzes verräth sich durch amethystartige, violette oder bräunliche Färbung der Schlacke; Schwefelgehalt durch eigenthümliche kleine Senklöcher an der Oberfläche des Königs und stark halbirte bis weisse Bruchfläche desselben [1]); ein Phosphorgehalt durch glatte Aussenfläche des Königs, weisse Bruchfläche, grosse Sprödigkeit; ein Titangehalt durch einen kupferfarbigen Hauch an einzelnen Stellen der Oberfläche des Königs.

Auf Eisenwerken, wo das Ausbringen durch die Schmelzprobe controlirt werden soll, pflegt als höchste zulässige Differenz bei zwei Proben desselben Erzes 0,5 Proc. von dem Erzgewichte betrachtet zu werden.

Literatur über Eisenschmelzproben: Percy-Wedding, Eisenhüttenkunde, 1. Abtheilung, S. 446. — Kerl, Eisenprobirkunst, Leipzig 1875, S. 19. — Eggertz, Om kemisk profning af jern, jernmalmer och brännmaterialier, Falun 1870, S. 7.

II. *Die Untersuchung auf nassem Wege.* Bestandtheile der Eisenerze. Die Eisenerze enthalten neben Eisen (welches als Oxydul, als Oxyd oder in beiden Oxydationsstufen neben einander auftreten kann, fast immer Kieselsäure und wenigstens Spuren von

---

[1]) Ueber eine annähernde quantitative Bestimmung des Schwefelgehaltes nach Eggertz siehe unten: Schwefelbestimmung im Eisen.

Mangan (am stärksten vertreten im Spatheisenstein, welcher bis 20 Proc. enthalten kann); gewöhnlich grössere oder geringere Mengen von Calcium, Magnesium, Aluminium, Phosphorsäure (als Vivianit, Apatit etc.), Schwefel (in Kiesen, Bleiglanz, Zinkblende, Gyps, Schwerspath); häufig Kupfer (als Kupferkies etc.), Kohlensäure (in den Eisenspathen, Sphärosideriten und den im Kalkstein oder Dolomit auftretenden Erzen), Wasser (in allen Brauneisenerzen, verwitterten Spathen u. s. w.), organische Substanz (in vielen jüngeren Brauneisenerzen, den Sphärosideriten und besonders reichlich in den Kohleneisensteinen oder Blakbands); nicht selten Barium (als Schwerspath oder auch Witherit), Blei (als Bleiglanz), Zink (als Blende, Galmei oder reichlicher im Franklinit); bisweilen Chromoxyd (in Chromeisensteinen und manchen Magneteisenerzen), Titansäure (im Titaneisensteine und manchen Magnet-, Roth- und Brauneisenerzen), Arsen, Antimon, Kobalt, Nickel, Alkalien.

Ausführung der Untersuchung. In allen Fällen ist für die Untersuchung auf nassem Wege eine stärkere Zerkleinerung als für die Schmelzprobe nothwendig. Man zerreibt zu diesem Ende die in früher beschriebener Weise genommene und zerkleinerte Probe schliesslich in einer Achatreibschale, bis zwischen den Fingern keine Körner mehr fühlbar sind.

(Qualitative Analyse.) Sollen ausser dem Eisengehalte noch andere Vorkommnisse bestimmt werden, so prüft man erst qualitativ, und zwar auf Mangan durch Zusammenschmelzen mit der sechsfachen Menge Natriumcarbonat unter Zusatz von ein wenig Salpeter auf einem Platinbleche (grünliche Färbung der Schmelze); auf Phosphorsäure durch längeres Digeriren des feingepulverten Erzes mit Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht oder, falls es dadurch nicht zersetzt werden sollte, mit Königswasser, Eindampfen und Zusatz von Salpetersäure, Verdünnen mit etwas Wasser, Filtriren, Hinzufügen von so viel Ammoniakflüssigkeit zu der stark sauren Lösung, dass der entstehende Niederschlag sich erst bei einigem Schütteln wieder löst (oder, falls ein grosser Säureüberschuss nicht vorhanden sein sollte, Zusatz von etwas Ammoniumnitrat statt der Ammoniakflüssigkeit), tropfenweises Eingiessen der auf ca. 40° erwärmten Eisenlösung in die gleiche Menge ebenfalls erwärmter Ammoniummolybdatlösung [1]) und Umschütteln, wobei die Gegenwart von Phosphorsäure durch den (bei sehr geringen Mengen erst nach einiger Zeit entstehenden) gelben Niederschlag sich verräth; auf Schwefel und Schwefelsäure durch reducirendes Schmelzen vor dem Löthrohre auf Kohle, Auslösen der Schmelze und Befeuchten auf einer Silbermünze (brauner Fleck); organische Substanz verräth sich durch schwarze, beim Glühen verschwindende Farbe des beim Lösen in Salzsäure hinterbleibenden Rück-

[1]) Die Bereitung derselben ist im Cap. Handelsdünger beschrieben.

standes; die Gegenwart von Wasser lässt sich durch Erhitzen im Probirröhrchen, von Kohlensäure durch das Aufbrausen bei Behandlung mit Säure erkennen. Kupfer wird durch die grüne, beziehentlich (bei Gegenwart von Salzsäure) blaue Färbung der Bunsen'schen Gasflamme oder auch Spiritusflamme (letztere am geeignetsten als Löthrohrflamme) erkannt, wenn man in die concentrirte Lösung des Erzes einen dicken Platindraht taucht und ihn in die Flamme hält; sicherer noch, wenn man nach Zusatz von Ammonchlorid zu der Erzlösung zunächst das Eisenoxyd durch Ammoniak ausfällt, in das angesäuerte Filtrat Schwefelwasserstoff leitet, und den entstehenden Niederschlag entweder in der angegebenen Weise oder vor dem Löthrohre in der Boraxperle prüft. Blei ermittelt man durch Zusatz von Schwefelsäure zu der schwach sauren Lösung und Abdampfen auf einen kleinen Rest, wobei sich weisses unlösliches Bleisulfat ausscheidet (von Baryumsulfat durch die bekannte Reaction gegen Schwefelammonium unterschieden). Arsen erkennt man schon in kleinen Mengen durch den bekannten Geruch beim reducirenden Schmelzen mit Soda auf Kohle vor dem Löthrohre; Antimon in einigermaassen erheblichen Mengen durch den weissen, beim Daraufblasen verschwindenden Beschlag vor dem Löthrohre beim Schmelzen mit Soda auf Kohle; eine für sehr kleine Mengen Antimon empfindlichere Prüfung lässt sich anstellen, wenn man die in Königswasser hergestellte Lösung zur vollständigen Verflüchtigung der Salpetersäure mehrmals mit Salzsäure zur Trockniss dampft, den Rückstand in wenig Salzsäure löst und mit einem Stückchen Zink in den Deckel eines Platintiegels bringt. Spuren von Antimon verrathen sich durch einen entstehenden braunen Fleck rings um das Zinkstückchen, welcher durch Salpetersäure sofort verschwindet, nicht aber durch Salzsäure; reichlichere Mengen durch die Ausscheidung schwarzen metallischen Antimons. Zink in einigermaassen beträchtlichen Mengen lässt sich durch reducirendes Schmelzen mit Soda auf Kohle vor dem Löthrohre durch den erfolgenden weissen, in der Hitze gelben Beschlag erkennen; sicherer, wenn man zuvor Eisenoxyd und Thonerde nach Zusatz von Salmiak durch Ammoniak abscheidet, die Lösung mit Essigsäure ansäuert, Schwefelwasserstoff einleitet und den entstehenden Niederschlag (welcher, falls er schwarz gefärbt ist, zugleich Kupfer, Kobalt, Nickel enthalten kann) nunmehr in der angegebenen Weise prüft. Kobalt und Nickel hinterbleiben, wenn man den durch Ammoniak und Schwefelammonium aus der Erzlösung erhaltenen Niederschlag mit ganz verdünnter Salzsäure behandelt, als schwarze Schwefelmetalle und können vor dem Löthrohre geprüft werden (Kobalt färbt die Boraxperle und Phosphorsalzperle in der Reductions- und Oxydationsflamme intensiv blau; Nickel die Boraxperle in der Oxydationsflamme heiss röthlich, kalt heller). Chrom lässt sich durch Schmelzen des Erzes mit Soda und Kaliumchlorat, Ausziehen der Schmelze mit Wasser, Ansäuern mit Essigsäure und Zusatz von Bleiacetat erkennen. Baryum hinterbleibt, sofern er als Schwerspath auftrat, mit der Kieselsäure bei dem Behandeln

des Erzes mit Säuren und lässt sich durch die gelbgrüne Färbung der Gasflamme oder auch durch Aufschliessen mit Kaliumnatriumcarbonat, Auslaugen mit Wasser, Lösen des Rückstandes in Salzsäure und Fällen durch Schwefelsäure erkennen. Auf Titansäure prüft man durch Schmelzen mit Monokaliumsulfat (s. g. saures schwefels. Kalium), Lösen der Schmelze in kaltem Wasser, Abfiltriren der zurückbleibenden Kieselsäure und Einwerfen eines Stückchens Zink in einen Theil der erhaltenen Lösung, worauf bei Anwesenheit von Titansäure nach Verlauf einiger Zeit eine violette Färbung der Lösung sichtbar wird; bei ungenügendem Ausfalle dieser Probe wird in einem anderen Theile der Lösung vorhandenes Eisenoxyd durch Einleiten von Schwefelwasserstoff reducirt, dann die Lösung im Kohlensäurestrome längere Zeit gekocht, dadurch Titansäurehydrat gefällt, welches die Phosphorsalzperle in der Reductionsflamme heiss gelb, kalt violett, bei Zusatz von Eisenvitriol aber roth färbt. Eine besondere qualitative Prüfung auf Aluminium, Calcium, Magnesium ist kaum erforderlich, da das Vorhandensein dieser Körper wenigstens in Spuren in allen Erzen als sicher angenommen werden kann und die quantitative Prüfung keine erhebliche Aenderung durch etwaige Abwesenheit eines derselben erfahren würde.

(Quantitative Analyse). Bei dieser benutzt man einen Theil der Erzprobe zur Bestimmung des Eisens, einen anderen zur Bestimmung der Phosphorsäure, einen dritten für Schwefel, einen vierten für sämmtliche neben Eisen vorkommende schwere und Erdmetalle; sollen Kohlensäure, Wasser und organische Substanz bestimmt werden, so können hierzu entweder ebenfalls besondere Mengen benutzt werden, oder man schickt auch diese Bestimmung einer der übrigen voraus.

Lösen und Aufschliessen der Erze. Die meisten Erze sind durch Säuren, insbesondere durch concentrirte Salzsäure so weit zersetzbar, als es für eine Werthbestimmung erforderlich ist. Dazu gehört aber, dass die Probe sich, wie schon erwähnt, in einem Zustande äusserst feiner Zerkleinerung befinde, dass die angewendeten Säuren concentrirt seien (beim Lösen in Schwefelsäure $^1/_2$ Thl. concentrirte Säure mit $^1/_2$ Thl. Wasser), und dass man sich die Mühe nicht verdriessen lässt, das Gemisch von Säuren und Erz öfter, am besten ununterbrochen, gelinde zu schütteln, während es auf eine der Beschaffenheit der Säure entsprechende Temperatur (bei concentrirter Salzsäure nicht höher als 50^0, bei Schwefelsäure auf Siedhitze) erwärmt wird. Bleibt hierbei ein gefärbter Rest, so wird derselbe — unter Umständen nach vorausgegangenem Eindampfen zur völligen Trockniss im Wasserbade, Befeuchten des Rückstandes mit Säure, dann Verdünnen mit Wasser — abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und nebst dem Filter im schräg gestellten Platintiegel geglüht; wird er dabei nicht weiss oder lässt wenigstens seine Färbung vermuthen, dass noch ein Theil der gesuchten Stoffe ungelöst seien (rothe Farbe bei Gegenwart von Eisen), so wird er mit der fünf-

fachen Menge Natriumkaliumcarbonat im Platintiegel geschmolzen, bis keine Gasblasen mehr entweichen, die Schmelze wird mit Wasser aufgeweicht, in einer Porcellanschale vorsichtig mit Säure angesäuert, wodurch vorhandenes Eisen, Mangan, Aluminium etc. gelöst werden, zur Abscheidung der Kieselsäure zur Trockniss verdampft, wieder mit Säure befeuchtet und die Lösung nach Zusatz von Wasser von der Kieselsäure abfiltrirt. Das Filtrat kommt zu der vorhandenen Lösung.

Bestimmung des Eisens. Dieselbe geschieht durch Maassanalyse nach einer der beiden sogleich zu beschreibenden Methoden, der sogenannten Chamäleonmethode oder der sogenannten Zinnchlorürmethode [1]).

Statt des Chamäleons wendet man bisweilen — besonders auf englischen Eisenwerken — eine Lösung von Bikaliumpyrochromat (sogenanntes saures chromsaures Kalium) zur Umwandlung des Eisenoxyduls in Eisenoxyd an. Eine Kritik derselben folgt, weil dann besser verständlich, später S. 17.

Die Zinnchlorürmethode hat bei Erzen, welche das Eisen nur als Oxyd, nicht auch theilweise als Oxydul enthalten, sämmtlichen Roth- und Brauneisenerzen sowie manchen Magneteisenerzen mit vorwiegendem Oxydgehalte den grossen Vortheil vor der Chamäleonmethode, dass sie sofort nach beendigter Lösung des Erzes vorgenommen werden kann. Sie ist daher bei Untersuchung von Roth- und oxydulfreien Brauneisenerzen in allen Fällen vorzuziehen. Bei oxydulhaltigen Erzen dagegen verliert sie an Werth, da die hierbei erforderliche Ueberführung des Oxyduls in Chlorid und Austreibung des Ueberschusses des Oxydationsmittels mindestens dieselbe Zeitdauer verlangt, als die bei Benutzung der Chamäleonmethode erforderliche Reduction vorhandenen Oxyds zu Oxydul. In solchen Fällen jedoch, wo ein Erz leichter durch Salzsäure als Schwefelsäure zersetzbar ist, dürfte sie, da die Chamäleonmethode schwefelsaure Lösung verlangt, auch bei einem Gehalte von Eisenoxydul vor dieser den Vorzug verdienen.

Ist das Erz durch Säuren (Schwefelsäure bei der einen, Salzsäure bei der anderen Methode) so weit zersetzbar, dass nur ein weiss gefärbter Rückstand hinterbleibt, so kann die erhaltene Lösung nach entsprechender Verdünnung mit Wasser, ohne filtrirt zu werden, benutzt werden;

---

[1]) Bei der grossen Wichtigkeit, welche insbesondere die Bestimmung des Eisengehaltes in Eisenerzen besitzt und in Rücksicht auf die vom Ref. mehrfach gemachte Beobachtung, dass jüngere, von Hochschulen kommende Chemiker gerade mit den für ein Eisenhüttenlaboratorium so ausserordentlich geeigneten maassanalytischen Methoden für diese Bestimmung nicht immer ausreichend vertraut sind, ist die Beschreibung derselben etwas ausführlicher abgehandelt, als es vielleicht unbedingt nothwendig gewesen wäre. Der erfahrenere Leser möge daher diese grössere Ausführlichkeit freundlichst verzeihen.

bleibt der Rückstand auch nach längerer Behandlung mit Säuren gefärbt, so wird er abfiltrirt, ausgewaschen, geglüht und durch Schmelzen in der oben beschriebenen Weise aufgeschlossen, um noch für sich auf Eisen geprüft zu werden. Enthält das Erz organische Substanz, so glüht man es zur Entfernung derselben vor der Behandlung mit Säure (selbstverständlich nach dem Einwägen) und entgeht dadurch meistens dem lästigen Filtriren und Auswaschen nach beendigter Lösung.

a. *Chamäleonmethode*; *Bestimmung durch Chamäleonlösung* (*Kaliumpermanganat*). Diese intensiv rothe Lösung wird beim Zusammentreffen mit vorhandenen Eisenoxydulsalzen durch höhere Oxydation derselben sofort entfärbt ($10\,FeSO_4 + 2\,KMnO_4 + 8\,H_2SO_4 = 5\,Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O$); sobald aber die Oxydation beendet ist, färbt ein Tropfen der Maassflüssigkeit die Eisenlösung rosenroth. Ist also das „Titer" der letzteren bekannt, d. h. hat man ermittelt, wie viel Eisen durch eine bestimmte Menge (z. B. 1 ccm) derselben höher oxydirt wird, so giebt der Verbrauch an Chamäleonlösung mit Hülfe einer einfachen Rechnung sofort die gesuchte Eisenmenge. Es folgt hieraus, dass bei Anwendung dieser Methode das zu bestimmende Eisen als Oxydul in der Lösung enthalten sein muss, dass sie sich deshalb vorzugsweise für die Untersuchung solcher Erzsorten eignet, deren Eisengehalt ganz oder vorwiegend in dieser Form auftritt (Spathe, Sphärosiderite, manche Magneteisenerze), und dass die Gegenwart fremder, ebenfalls oxydationsfähiger Körper in der Lösung (Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, organische Substanzen) das Gelingen der Bestimmung vereiteln würde. Deshalb dürfen auch keine Quetschbüretten mit Kautschuk, sondern am besten Ventilbüretten oder Glashahnbüretten angewendet werden. Man wähle solche von 50 ccm Inhalt in $^1/_{10}$ ccm getheilt. Die Erfahrung lehrt ausserdem, dass bei Gegenwart von viel Salzsäure in der Lösung leicht etwas Chamäleon unter Freiwerden von Chlor und Bildung von Wasser ($KMnO_4 + 8\,HCl = KCl + MnCl_2 + 5\,Cl + 4\,H_2O$) zerlegt und deshalb der Eisengehalt zu hoch gefunden wird, so dass die Anwendung salzsaurer Lösungen für diesen Zweck nicht geeignet ist.

Zur Herstellung der Maassflüssigkeit löst man etwa 5 g des käuflichen krystallisirten Salzes in 1 Liter destillirtem Wasser auf, lässt, falls dabei ein Rückstand bleiben sollte, absitzen und decantirt die Lösung in eine mit eingeschliffenem Glasstöpsel versehene Flasche.

Die Titerstellung geschieht entweder mit Eisendraht oder mit Oxalsäure, beziehungsweise Ammonoxalat, nicht so gut mit Eisenoxydul-Ammonsulfat.

Die Titrirung mit Oxalsäure oder Ammonoxalat hat vor derjenigen mit Eisen den Vortheil der grösseren Einfachheit bei Herstellung der Lösung und giebt sehr zuverlässige Resultate. Sie dürfte daher in den meisten Laboratorien als die bequemere bevorzugt werden.

Das Eisenoxydul-Ammonsulfat, welches annähernd genau $^1/_7$ seines Gewichts Eisen enthält, nimmt bei längerem Stehen leicht etwas

Sauerstoff auf und giebt dann natürlich keine zuverlässigen Resultate mehr.

α. Titerstellung durch Eisendraht. Man kauft in einer Eisenhandlung recht weichen Eisendraht (sogenannten Blumendraht), welcher 0,4 Proc. fremde Bestandtheile, also 99,6 Proc. Eisen enthält, reibt denselben mit Schmirgelpapier, dann mit Fliesspapier blank, wägt davon 0,25 bis 0,3 g ab und löst die gewogene Menge in verdünnter Schwefelsäure bei Luftabschluss auf. Am einfachsten wird die Lösung mit Hülfe des in Fig. 5 abgebildeten Apparates bewirkt. *a* ist eine Kochflasche von etwa 250 ccm Inhalt, *c* eine Flasche mit etwa 30 ccm destillirtem Wasser, *b* ein Quetschhahn. Man bringt den Draht in den Kolben *a*, dazu etwa 1 g Mononatriumcarbonat [sogenanntes saures kohlensaures Natrium (zur

Fig. 5.



Austreibung der Luft durch die sich entwickelnde Kohlensäure)], dann etwa 50 ccm verdünnte Schwefelsäure. Der Kolben wird rasch geschlossen, während der Quetschhahn geöffnet bleibt, so dass alles sich entwickelnde Gas durch das Wasser in *c* austreten muss, die Lösung wird durch vorsichtige Erwärmung bis zum gelinden Sieden unterstützt. Wenn (nach Verlauf von etwa 15 Minuten) der Draht völlig gelöst ist und die Gasentwickelung aufgehört hat, entfernt man die Flamme, schliesst den Quetschhahn, lässt nach Verlauf einiger Secunden durch vorsichtiges Oeffnen des Hahns allmälig Wasser nach *a* übertreten und ersetzt das übertretende durch frisches, am besten zuvor ausgekochtes, damit nicht die Luft in *a* eingesogen werde. Wenn die Flasche *a* solcherweise bis fast unter den Kork gefüllt und auf Zimmer-

temperatur abgekühlt ist, füllt man die Bürette mit der Chamäleonlösung, schüttet die Eisenlösung in ein Becherglas, spült den Kolben sorgfältig mit destillirtem Wasser nach und lässt nun unter stetem Umrühren die Chamäleonlösung zu der Eisenlösung tropfen. Anfänglich verschwindet die rothe Farbe der Tropfen sogleich, später langsamer, bis mit einem Male eine rosa Färbung die ganze Flüssigkeit durchdringt. Man schliesst sofort die Bürette und liest die verbrauchten Cubikcentimeter ab. Sollte während des Versuchs die Eisenlösung eine bräunliche Trübung erhalten (von Manganhyperoxyd oder Eisenoxyd herrührend), so setzt man etwas verdünnte Schwefelsäure zu, worauf dieselbe sofort verschwindet. Zu bemerken ist ferner, dass nach einigem Stehen die roth gefärbte Flüssigkeit durch Zerfallen der im freien Zustande befindlichen Uebermangansäure wieder farblos zu werden pflegt, ohne dass ein erneuter Zusatz der Maassflüssigkeit gegeben werden darf. Man dividirt nun mit der verbrauchten Anzahl Cubikcentimeter der Maassflüssigkeit in das Gewicht des benutzten, reinen Eisens (gleich 0,996mal dem Gewichte des abgewogenen Drahts) und erhält so den Titer der Chamäleonlösung, d. h. diejenige Menge Eisen, welche durch 1 ccm derselben nachgewiesen wird (bei dem oben mitgetheilten Concentrationsgrade der Lösung ca. 0,0085 g). Der Titer wird nebst dem Datum auf einer Etiquette an der Flasche notirt.

Will man mehrere Vergleichsproben anstellen, wie es bei der Titerstellung einer frisch bereiteten Lösung immerhin sicherer ist, so löst man am geeignetsten 1 g Draht mit einem Male in einem mit Marke versehenen Messkolben (250 bis 300 ccm Inhalt), lässt nach beendigter Lösung bis zur Marke volllaufen, schüttelt bis zu gleichmässiger Mischung und nimmt für jeden Versuch mit einer Messpipette (deren Uebereinstimmung mit dem Messkolben zu prüfen ist) einen bestimmten Theil der Lösung (bei 1 g Draht $^1/_4$ bis $^1/_5$) heraus, welcher mit Wasser auf 200 bis 250 ccm verdünnt und dann in der beschriebenen Weise titrirt wird. Dieses Verfahren gewährt noch die Annehmlichkeit, dass man den ungelöst bleibenden Kohlenstoff (obschon die Gegenwart desselben die Richtigkeit der Bestimmungen nicht merklich beeinträchtigt) in dem Messkolben sich absetzen lassen kann und somit vollständig klare Lösung erhält.

β. Titerstellung durch O x a l s ä u r e oder A m m o n o x a l a t. Oxalsäure wird in warmer Lösung durch Chamäleonflüssigkeit rasch und vollständig in Kohlendioxyd umgewandelt: $5\,(C_2H_2O_4 + 2\,H_2O)$[1] $+ 2\,MnO_4.K + 3\,SO_2(OH)_2 = 10\,CO_2 + SO_2(OK)_2 + 2\,SO_2.O_2Mn + 18\,H_2O$. Berechnet man die Gewichtsverhältnisse dieses Vorgangs und vergleicht sie mit denen bei der Titerstellung durch metallisches Eisen,

[1]) Die Formel für krystallisirte wasserhaltige Oxalsäure. Der Wassergehalt derselben ist zwar ohne Einfluss auf die Reaction, zur Controle der erforderlichen Gewichtsmenge aber in die Formel mit aufgenommen.

so findet man, dass 9 Gewichtstheile krystallisirte Oxalsäure (von der obigen Zusammensetzung) genau dieselbe Menge der Maassflüssigkeit entfärben als 8 Gewichtstheile metallisches Eisen, dass man daher die verbrauchte Menge Oxalsäure nur mit $^8/_9$ zu multipliciren hat, um die äquivalente Menge Eisen zu finden. Wendet man Ammonoxalat an, so entspricht 1 Gewichtstheil desselben 0,7883 Gewichtstheilen metallischen Eisens. Beide Salze sind käuflich in der erforderlichen Reinheit zu haben und halten sich, an einem trocknen Orte aufbewahrt, lange Zeit unverändert. Man prüfe sie auf ihre Reinheit durch Erhitzen auf Platinblech, wobei sie sich ohne Rückstand verflüchtigen müssen, und sondere verwitterte Krystalle aus.

Man löst für einen einmaligen Versuch etwa 0,3 g Oxalsäure oder 0,4 g Ammonoxalat in etwa 200 ccm destillirtem Wasser[1]), fügt einige Cubikcentimeter concentrirte Schwefelsäure hinzu, erwärmt auf ungefähr 60 Grad und lässt dann die Chamäleonlösung eintröpfeln. Im Anfange verliert sich die Färbung erst nach einigen Secunden, ist die Reaction aber einmal im Gange, so verschwindet jeder Tropfen rasch, bis mit einem Male wieder ein einziger Tropfen die ganze Flüssigkeit rosa färbt und dadurch die Beendigung der Reaction anzeigt. Nachdem die Menge der verbrauchten Oxalsäure oder des Ammonoxalats auf Eisen umgerechnet ist, dividirt man das gefundene Gewicht desselben durch die verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter Maassflüssigkeit und notirt den solcherart ermittelten Titer derselben.

Die so bereitete und titrirte Chamäleonlösung hält sich, in gut verstöpselter Flasche und an einem vor der directen Einwirkung des Sonnenlichts geschützten Orte aufbewahrt, sehr lange unverändert, so dass man höchstens alle Monate einmal nöthig hat, zur völligen Sicherheit den Titer zu prüfen, eine Arbeit, welche in 20 Minuten beendet sein kann.

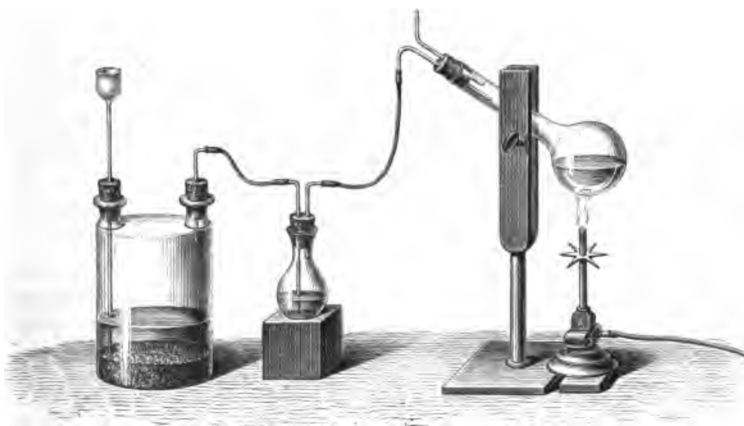
Zur Durchführung der Eisenbestimmung löst man 0,5 bis 0,75 g Erz in Schwefelsäure (vergl. S. 11). Sollte eine Zersetzung nur durch Salzsäure möglich sein, so digerirt man, nachdem dieselbe beendet ist, unter Zusatz von concentrirter Schwefelsäure längere Zeit im Wasserbade, bis die freie Salzsäure ganz oder zum grössten Theile fortgeschafft ist und verdünnt dann mit Wasser. Im Uebrigen beachte man die auf S. 11 und 12 gemachten Bemerkungen. Nach beendigter Lösung folgt die Reduction des vorhandenen Eisenoxyds (geringe Mengen desselben werden stets vorhanden sein) in einem Becherglase oder Kolben durch Einwerfen eines Stückchens eisenfreien Zinks. Die Desoxydation wird beschleunigt, wenn man neben dem Zink ein Stück Platinblech in die Flüssigkeit wirft oder noch besser, wenn das Zinkstückchen in einem Platindrahtnetze in die Flüssigkeit eingehängt wird. Auch Erhitzen der

---

[1]) Für mehrere Controlversuche kann man 1 bis 1,5 g mit einem Male lösen, die Lösung auf ein bestimmtes Volumen verdünnen und mit der Pipette einen bestimmten Theil für jeden Versuch herausheben.

Lösung ist förderlich und lässt zugleich die Entfärbung der Lösung bei verschwindendem Oxydgehalte schärfer hervortreten; doch empfiehlt es sich in diesem Falle, zur Vermeidung der Oxydation bei der Abkühlung die Reduction unter Abschluss der Luft vorzunehmen, also entweder in dem in Fig. 5 abgebildeten Apparate oder im Kohlensäurestrome Fig. 6, welcher vermittelst eines Glasrohrs in den mit doppelt durchbohrtem Korke versehenen Kolben und durch ein zweites Rohr wieder hinaus geleitet wird. Wenn das Zinkstückchen völlig gelöst ist und die völlige Entfärbung der Lösung auf Beendigung der Reduction schliessen lässt, prüft man einen Tropfen der Lösung auf einem Porcellandeckel mit einem

Fig. 6.



Tropfen Kaliumsulfocyanidlösung [1]); sollte dabei noch eine rothe Färbung entstehen, so wird ein neues Stückchen Zink zur Beendigung der Desoxydation in die Lösung gebracht. Wenn dagegen die Desoxydation beendigt ist, ehe sich das Zink vollständig aufgelöst hat (so dass also noch Gasentwickelung stattfindet) und man die Auflösung desselben nicht abwarten will, so muss es durch behutsames Herausnehmen und Abspülen (oder durch Abgiessen der Lösung von dem zurückbleibenden Zink) entfernt werden, ehe die Eisenbestimmung stattfinden kann. Letztere wird durch vorsichtiges Eintröpfeln der Maassflüssigkeit aus der Bürette zu der kalten Eisenlösung in genau derselben Weise ausgeführt, als es oben bei der Titerstellung durch Eisendraht beschrieben wurde. Die Menge der verbrauchten Chamäleonlösung multiplicirt mit dem Titer derselben (der durch 1 ccm derselben nachgewiesenen Eisenmenge) giebt ohne Weiteres das Gewicht des in der Lösung enthaltenen Eisens.

---

1) Dieselbe wird durch Auflösen von 1 g käuflichem Kaliumsulfocyanid in 10 ccm destillirtem Wasser dargestellt.

Die Titration mit Bikaliumpyrochromat gewährt allerdings den Vortheil, dass auch ein Ueberschuss von Salzsäure die Richtigkeit des Erfolgs nicht beeinflusst, man daher von vornherein die Lösung in Salzsäure (mit darauf folgender Reduction durch Zink wie bei der Chamäleonbestimmung) vornehmen kann; dieser Annehmlichkeit steht aber die grosse Unbequemlichkeit gegenüber, dass das Ende der Reaction nicht ohne Weiteres aus der Farbe der Lösung beurtheilt werden kann (welche durch das sich bildende Chromoxyd bald grün wird), sondern durch fortgesetzte Prüfung herausgenommener Tropfen mit einem Tropfen Ferridcyankaliumlösung (Eisenkaliumcyanid) erkannt werden muss. Näheres hierüber: Mohr, Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrirmethode, 5. Aufl., Braunschweig 1877, S. 23; Fresenius, Quantitative Analyse, 6. Aufl., Bd. 1, S. 281; Kerl, Eisenprobirkunst S. 15.

b. *Zinnchlorürmethode.* Dieselbe beruht auf der Reduction des vorhandenen Eisenchlorids zu Chlorür durch Zinnchlorürlösung, wobei die in Folge des Chloridgehalts gelbe Eisenlösung farblos wird. Daher eignet sich, wie schon oben bemerkt wurde, diese Methode ganz besonders für diejenigen Erze, deren Eisengehalt bereits als Oxyd vorhanden ist und mithin bei der Behandlung mit Salzsäure als Chlorid gelöst wird. Da die Färbung einer Lösung durch Eisenchlorid weit stärker in einer heissen als in einer kalten Lösung hervortritt, so muss die Eisenlösung bis zum Sieden erhitzt werden. Dennoch ist es ziemlich schwierig, den Zeitpunkt genau zu erkennen, wo die Reaction ohne einen Ueberschuss der Zinnlösung beendet ist, um so mehr, da die Einwirkung der letzteren nicht so rasch vor sich geht, wie die des Chamäleons auf Oxydul. Man thut daher wohl, in allen Fällen mit Hülfe einer zweiten Maassflüssigkeit den etwa verbrauchten Ueberschuss von Zinnchlorürlösung zu ermitteln und in Abzug zu bringen; man gebraucht hierzu eine Lösung von Jod in Jodkalium, welche, so lange die mit Stärkelösung versetzte Eisenlösung noch überschüssiges Zinnchlorür enthält, auf die Stärke ohne Einwirkung bleibt, sobald aber alles Chlorür verschwunden ist, die bekannte tiefblaue Färbung hervortreten lässt.

Die Herstellung und Titerstellung der Maassflüssigkeiten für die Zinnchlorürmethode. Zur Bereitung der Jodlösung werden etwa 20 g käufliches Jodkalium in 1 Liter Wasser, dann in dieser Jodkaliumlösung 10 g reines Jod gelöst[1]). Der Titer dieser Flüssigkeit lässt sich erst nach Bereitung der Zinnchlorürlösung ermitteln. Zu letzterem Zwecke erhitzt man reines Zinn (Bankazinn) in einer alten Porcellanschale über einer Gas- oder Spiritusflamme bis zum völligen Schmelzen, entfernt dann die Lampe und zerreibt das Zinn mit einem Porcellanpistille, bis es starr geworden ist, wodurch es in feine Körnchen zertheilt wird. Von diesem Zinn behandelt man eine überschüssige Menge in einem geräumigen Kolben

---

[1]) Das Jodkalium dient hierbei lediglich als Lösungsmittel für das Jod.

mit Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht (gewöhnliche reine Salzsäure) in der Wärme, so lange bis die Gasentwickelung aufgehört hat, giesst die entstandene concentrirte Lösung von dem zurückbleibenden ungelösten Zinn ab, verdünnt sie mit etwa der neunfachen Menge verdünnter Salzsäure (1 Thl. Salzsäure auf 2 Thle. Wasser) und bringt die nunmehr zur Benutzung fertige Lösung, um sie vor Oxydation durch atmosphärische Luft zu schützen, in den von Fresenius angegebenen Apparat Fig. 7. *a* ist die Flasche zur Aufnahme der Zinnchlorürlösung. Da die Aufstellung und Verdichtung des Apparates immerhin einige Umstände erfordert, ist es zweckmässig, eine so geräumige Flasche zu wählen, dass ihr Inhalt auf etwa 1 Jahr ausreicht, also von mindestens 5 Liter Fassungsraum. *c* ist ein Gefäss mit verdünnter Salzsäure, in welche der mit Marmorstückchen gefüllte und an seiner tiefsten Stelle mit kleiner Oeffnung versehene Kolben *d* vermittelst der umgegossenen Gypsplatte *h* frei eingehängt ist. *f* ist eine Heberröhre zur Entnahme der Zinnchlorürlösung, bei *g* durch einen Quetschhahn verschliessbar. Wenn die Flasche *a* mit der Maassflüssigkeit gefüllt ist, wird der Kork aufgesteckt, der Quetschhahn *g* geöffnet, das Rohr *f* durch Einblasen von Luft bei *h* mit Lösung gefüllt und dann der Quetschhahn wieder geschlossen. Nun legt man den Kohlensäureapparat *c* vor und lüftet den Kork der Flasche *a* ein wenig, um die über der Zinnlösung stehende atmosphärische Luft durch eintretende Kohlensäure verdrängen zu lassen. Nach Verlauf einiger Zeit wird die Flasche *a* wieder geschlossen und es muss nunmehr, wenn Alles dicht ist, die im Kolben *d* befindliche Salzsäure durch den Druck der sich entwickelnden Kohlensäure vollständig aus *d* nach unten heraus gedrückt werden, so dass die Kohlensäureentwickelung aufhört; öffnet man dagegen den Hahn *g*, um Lösung zu entnehmen, so tritt sofort wieder Säure nach *d*, und die ausfliessende Lösung in der Flasche wird

Fig. 7.



durch nachströmende Kohlensäure ersetzt. — Von dieser Zinnchlorürlösung lässt man aus einer Bürette (am bequemsten Quetschhahnbürette nach Mohr mit Erdmann'schem Schwimmer) genau 2 ccm in ein Becherglas fliessen, verdünnt mit ca. 5 ccm Wasser, setzt einige Tropfen Stärkelösung hinzu [1]) und tröpfelt aus einer zweiten Bürette (am geeignetsten hierfür finde ich eine Hahnbürette; Quetschhahnbüretten sind nicht anwendbar) von der Jodlösung hinzu, bis ein Tropfen die ganze Flüssigkeit dauernd blau färbt. Nun liest man ab, ermittelt durch Division, wie viele Cubikcentimeter der Zinnchlorürlösung durch 1 ccm Jodlösung angezeigt werden, und notirt diesen Titer der Jodlösung an der Flasche. Bei richtiger Concentration der Zinnchlorürlösung wird 1 ccm Jodlösung annähernd 0,20 ccm Zinnchlorürlösung entsprechen; eine vorläufige Prüfung des Concentrationsgrades empfiehlt sich, bevor der Zinnchlorürapparat vollständig zusammengestellt ist. Nun löst man zur Titerstellung der Zinnchlorürlösung 10,04 g weichen, blankgeputzten Eisendraht, entsprechend 10 g reinem Eisen, in Salzsäure, setzt, wenn die Lösung vollendet ist und nur noch Flocken von Kohlenstoff in derselben schwimmen, Kaliumchlorat in kleinen Portionen hinzu, erhält die Flüssigkeit damit längere Zeit (gewöhnlich sind dazu einige Stunden erforderlich) in gelindem Sieden, bis der Chlorgeruch vollständig verschwunden ist (die völlige Austreibung des überschüssig sich entwickelnden Chlors ist aus naheliegenden Gründen unerlässlich), prüft dann einen Tropfen der Flüssigkeit mit einem Tropfen Ferridcyankalium (Kaliumeisencyanid), ob noch Chlorür (durch Blaufärbung angezeigt) vorhanden sei, verdünnt dann, falls die Prüfung die vollständig beendigte Umwandlung des Eisenchlorürs in Chlorid nachgewiesen hat, die inzwischen erkaltete Flüssigkeit mit destillirtem Wasser auf genau 1 Liter und erhält so eine Normaleisenlösung, welche in 100 ccm genau 1 g Eisen enthält. Dieselbe wird in einer verstöpselten Flasche zum Gebrauche aufgehoben.

Bei der Titerstellung selbst nimmt man von der Normaleisenlösung 50 ccm heraus (enthaltend 0,5 g Eisen), setzt, falls sie nicht sehr viele freie Säure enthalten sollte, etwas Salzsäure hinzu und erhitzt in einem Becherglase auf Siedhitze. Dann lässt man von der Zinnchlorürlösung unter Umrühren zutröpfeln, anfänglich rascher, später, wenn die Entfärbung beginnt, ganz langsam, bis die gelbliche Farbe der Lösung vollständig verschwunden ist. Man kühlt ab, setzt etwas Stärkelösung, dann aus einer Bürette von der titrirten Jodlösung zu, bis die Stärkereaction bleibend erscheint. Aus der verbrauchten Menge der Jodlösung

[1]) Die Stärkelösung bereitet man, indem man gepulvertes Stärkemehl mit ca. 100 Thln. Wasser vermischt, unter stetem Umrühren bis zum Kochen erhitzt, dann erkalten lässt und klar abgiesst. Man setze einige Tropfen Alaunlösung hinzu, wodurch ihre Haltbarkeit gesteigert wird, und hebe sie in wohl verstöpselter Flasche auf. Sobald sie anfängt säuerlich zu riechen muss die Flasche sorgfältig gereinigt und die Lösung durch frische ersetzt werden.

berechnet man zuerst die überschüssig zugesetzte Menge Zinnchlorür (welche bei einiger Aufmerksamkeit höchstens einige Zehntel Cubikcentimeter betragen kann), zieht diese von der gesammten verbrauchten Menge Zinnchlorür ab und erhält so den Nettobedarf an Zinnchlorürlösung, um 0,5 g Eisen nachzuweisen. Eine einfache Division giebt wieder den Titer der Zinnchlorürlösung, d. h. diejenige Menge Eisen, welche durch 1 ccm derselben nachgewiesen wird (bei richtiger Concentration annähernd 0,02 g).

Von Zeit zu Zeit — etwa jeden Monat — wird man mit Hülfe der vorhandenen Normaleisenlösung den Titer der Zinnchlorürlösung prüfen, jedoch kaum erhebliche Abweichungen finden, wenn man bei Zusammenstellung des Apparats, Fig. 53, Sorge trug, die Luft vollständig aus der Flasche *a* zu entfernen.

Zur Durchführung der Eisenbestimmung löst man 0,7 bis 1 g Erz in Salzsäure (vergl. die Bemerkungen auf S. 11), verdünnt mit Wasser auf etwa 50 ccm, erhitzt zum Sieden und kann nun, wenn das Erz oxydulfrei war — also bei Untersuchung von Roth- und Brauneisenerzen —, ohne Weiteres mit dem Zusatze der Zinnchlorürlösung beginnen. Enthielt das Erz dagegen Oxydul (Spathe, Sphärosiderite, Magneteisenerze), so ist eine zuvorige vollständige Ueberführung desselben in Chlorid erforderlich, welche durch Zusatz von Kaliumchlorat, Einleiten von Chlor, Zusatz von Bromwasser oder von Kaliumpermanganat bewirkt werden kann. In jedem Falle muss durch längeres Kochen für vollständige Zersetzung beziehentlich Verflüchtigung jedes Ueberschusses des Oxydationsmittels gesorgt und vor der Titrirung eine Prüfung mit Kaliumeisencyanid angestellt werden, ob auch die Ueberführung in Chlorid vollständig beendet ist. Das hierauf folgende Verfahren ist dasselbe wie bei der Titerstellung der Zinnchlorürlösung: man setzt zu der kochend heissen Lösung Zinnchlorür bis zur Entfärbung, kühlt ab, fügt einige Tropfen Stärkelösung hinzu und titrirt mit Jodlösung zurück. Aus dem Nettoverbrauche an Zinnchlorürlösung erhält man den Eisengehalt der Lösung.

Getrennte Bestimmung von Eisenoxyd und -Oxydul in einem Erze neben einander. Hierzu löst man zwei Proben bei Luftabschluss (also in dem auf S. 14 abgebildeten Apparate oder im Kohlensäurestrome), bestimmt in der einen Probe durch die Chamäleonmethode den Oxydulgehalt, in der zweiten Probe durch die Zinnchlorürmethode den Oxydgehalt; oder auch, man bestimmt mit einer der beiden Maassflüssigkeiten sowohl den totalen Eisengehalt (nach voraufgegangener Reduction beziehentlich Oxydation) und in der zweiten bei Luftabschluss gelösten Probe nur den als Oxydul oder Oxyd vorhandenen Eisengehalt, worauf man durch eine einfache Subtraction den entgegenstehenden Werth findet.

Literatur über Eisenbestimmung durch Maassanalyse: Fresenius, Quantitative Analyse, 6. Aufl., 1. Band, S. 274 und 287; Mohr, Titrirmethode, 5. Aufl., S. 190, 236, 290, 295, 727; Kerl, Eisenprobirkunst S. 10 bis 17.

Bestimmung der Kieselsäure, des Aluminiums, Mangans, Calciums und Magnesiums, bei Abwesenheit anderer Schwer- und Erdmetalle.

Hierfür sind zwei Methoden anwendbar, in Folgendem als Acetatmethode und Ammoniumcarbonatmethode bezeichnet. Die Acetatmethode ist im Allgemeinen bequemer als die Ammoniumcarbonatmethode und wird deshalb bei gewöhnlichen Werthbestimmungen eines Eisenerzes meistens den Vorzug verdienen, obschon ihre Resultate ein wenig ungenauer als bei der anderen Methode — der Mangangehalt zu hoch, der Calcium- und Magnesiumgehalt zu niedrig — zu sein pflegen.

Acetatmethode. Man behandelt das Erz (1 bis 2 g) mit concentrirter Salzsäure in gelinder Wärme (S. 11) bis zur beendigten Zersetzung, setzt dann, wenn das Erz Eisenoxydul enthielt (Spathe, Sphärosiderite, Manganeisenerze) etwas Salpetersäure zu, dampft im Wasserbade zur völligen Trockne ein (bei sehr genauen Untersuchungen empfiehlt sich ein darauf folgendes Erwärmen im Luftbade auf 120°), erwärmt den Rückstand kurze Zeit mit etwas concentrirter Salzsäure, verdünnt dann soweit mit Wasser, bis alle Salze sich gelöst haben, filtrirt und wäscht mit reinem Wasser vollständig aus. Der Rückstand wird auf dem Filter getrocknet, das Filter für sich verbrannt und dann in einem Platintiegel zuerst gelinde, später stark geglüht (bei grösseren Mengen empfiehlt sich die Anwendung der Gebläselampe oder des Hempel'schen Glühofens). Ist der Rückstand hierbei rein weiss geworden, so wird er bei einfachen Werthbestimmungen als Kieselsäure gewogen; ist er gefärbt oder kommt es auf sehr genaue Bestimmungen an, so schliesst man ihn durch Schmelzen mit der fünffachen Menge Natriumkaliumcarbonat auf (S. 12), und bringt das nach Abscheidung der Kieselsäure gewonnene Filtrat zu der schon vorhandenen Lösung, während die auf dem Filter zurückbleibende rein ausgewaschene Kieselsäure (man überzeuge sich von der Reinheit des zuletzt ablaufenden Waschwassers durch einen Tropfen Silbernitratlösung) geglüht und gewogen wird. Sollte die Lösung jetzt noch Eisenchlorür enthalten, so wird dasselbe durch Kochen mit Salpetersäure zunächst vollständig in Chlorid umgewandelt (Prüfung eines Tropfens der Lösung auf einem Porcellandeckel mit Kaliumeisencyanid). Die eisenchloridhaltige nicht allzu concentrirte Lösung wird nach völligem Erkalten nunmehr mit Natriumcarbonatlösung soweit neutralisirt als es angeht, ohne dass ein bei längerem Umrühren bleibender Niederschlag entsteht. Diese Arbeit muss mit grosser Vorsicht und Geduld ausgeführt werden und der Zusatz darf schliesslich nur in kleinen Tropfen geschehen. Man erkennt den richtigen Sättigungsgrad der Flüssigkeit an einer beginnenden Trübung ohne wirklichen Niederschlag; nur bei längerem Stehen darf sich ein solcher bilden. Sollte aus Versehen zu viel Natriumcarbonat zugesetzt sein, so wird der entstandene Niederschlag durch tropfenweise zugefügte Salzsäure wieder aufgelöst und dann aufs Neue die Sättigung mit ganz verdünnter Natriumcarbonatlösung

vorgenommen. Nun fügt man auf 1 g gelöstes Erz ca. $^3/_4$ ccm concentrirte Essigsäure und $^3/_4$ g käufliches Natriumacetat zu der Lösung und erhitzt (am besten in einem Porcellangefässe) zum Sieden. Eisenoxyd und Thonerde sowie die etwa gegenwärtige Phosphorsäure fallen hierbei vollständig aus, Manganoxydul und alkalische Erden bleiben in Lösung. Nachdem die Flüssigkeit kurze Zeit im Sieden erhalten worden ist, lässt man den Niederschlag sich absetzen, decantirt die Flüssigkeit (welche völlig farblos sein muss) durch ein geräumiges Filter und wäscht den Niederschlag möglichst durch fortgesetzte Decantation mit heissem natriumacetathaltigen Wasser völlig aus (Prüfung des Filtrats durch Silberlösung auf noch vorhandene Chloride). Zur Bestimmung der Thonerde in dem Niederschlage löst man denselben in möglichst wenig Salzsäure, erhitzt in einem Porcellangefässe zum Sieden, setzt Ammoniak in geringem Ueberschusse zu, kocht damit kurze Zeit, lässt absitzen, decantirt nochmals und wäscht mit siedendem Wasser so vollständig aus, bis nach Ansäuern des Filtrats mit Salpetersäure Silbernitrat nicht die mindeste Trübung mehr hervorbringt. Nach dem Trocknen des Niederschlages wird das Filter möglichst von demselben befreit, für sich verbrannt, der Niederschlag im Porcellantiegel anhaltend geglüht, bis das Gewicht constant bleibt, und gewogen. Derselbe besteht aus Eisenoxyd, Thonerde und Phosphorsäure. Bestimmt man nun in besonderen Lösungen den Gehalt des Erzes an Phosphorsäure und Eisen und berechnet aus letzterem das Gewicht des Eisenoxyds in dem geglühten Niederschlage (7 Thle. Eisen = 10 Thln. Eisenoxyd), so ergiebt sich der Thonerdegehalt aus der Differenz. (Auch der erhaltene geglühte und gewogene Niederschlag kann, nachdem er durch längeres Digeriren mit concentrirter Salzsäure in Lösung gebracht worden ist, zur Eisenbestimmung mit Zinnchlorür benutzt werden.) Zu dem acetathaltigen Filtrate, welches bei der Fällung von Eisenoxyd, Thonerde und Phosphorsäure erhalten war, setzt man zur Manganbestimmung einige Tropfen Brom oder Bromwasser, rührt tüchtig um, fügt, wenn die Lösung stark sauer reagiren sollte, einige Tropfen Natriumcarbonat (jedoch nicht bis zur völligen Neutralisation) hinzu, erwärmt anfangs gelinde, dann bis zum Kochen und zur Austreibung des freien Broms und filtrirt den entstandenen dunkelbraunen Niederschlag von Mangansuperoxydhydrat ab. Sollte die Flüssigkeit röthlich gefärbt erscheinen (durch gelöste Uebermangansäure), so wird sie durch Zusatz von Alkohol und Erwärmen entfärbt. Der Manganniederschlag wird mit Wasser, dem man 1 Proc. Salzsäure zugesetzt hat, ausgewaschen, getrocknet, im Platintiegel stark geglüht (nachdem das Filter für sich verbrannt worden ist) und als Manganoxyduloxyd mit 72,08 Proc. Mn = 93,01 Proc. MnO gewogen. (Derselbe pflegt kleine Mengen Alkalien oder alkalische Erden zu enthalten. Für sehr genaue Untersuchungen kann das Mangan wieder in Salzsäure gelöst und, wie bei der Ammoniumcarbonatmethode, als Mangansulfür bestimmt werden.) — Zur Calciumbestimmung setzt man zu der vom Mangan

abfiltrirten Lösung Ammoniumchlorid in solcher Menge, dass durch Ammoniak kein Niederschlag mehr entsteht, fügt noch etwas Ammoniak und schliesslich Ammoniumoxalat in einigem Ueberschusse hinzu, lässt den Niederschlag 12 Stunden absitzen, decantirt durch ein Filter und wäscht mit Wasser zuerst mehrmals im Glase, dann auf dem Filter vollständig aus. (Bei reichlichem Gehalte des Erzes an Magnesia fällt eine gewisse Menge derselben mit dem Kalke nieder. Für genaue Bestimmungen empfiehlt sich deshalb Auflösen des Niederschlages in Salzsäure und Wiederholung der Fällung.) Das gefällte Calciumoxalat wird entweder getrocknet, ganz gelinde im Platintiegel geglüht [1]) und als Calciumcarbonat mit 56 Proc. CaO gewogen; bequemer dürfte im Eisenhütten-Laboratorium, wo eine titrirte Chamäleonlösung zur Verfügung steht, die maassanalytische Bestimmung sein, auf der Reaction des Chamäleons auf die mit dem Calcium verbundene Oxalsäure beruhend. Da nach S. 15 je 8 Thle. metallisches Eisen 9 Thln. krystallisirter (wasserhaltiger) Oxalsäure, 1 Thl. krystallisirte Oxalsäure aber $^4/_7$ Thln. Oxalsäureanhydrid entsprechen und im Calciumoxalat 7 Thle. Calciumoxyd mit 9 Thln. Oxalsäureanhydrid verbunden sind, so verhält sich das Titer der Chamäleonlösung auf Calciumoxyd zu demjenigen auf Eisen wie $\frac{9 \,.\, 4 \,.\, 7}{8 \,.\, 7 \,.\, 9} = \frac{1}{2}$; d. h., wenn beispielsweise 1 ccm Chamäleonlösung 0,0085 g metallisches Eisen (Fe) anzeigt, so entspricht dieselbe Menge Chamäleonlösung $^1/_2 \,.\, 0{,}0085 = 0{,}00425$ g Calciumoxyd. Man dividirt also den Eisentiter der Chamäleonlösung einfach durch die Zahl 2, um sofort den Calciumtiter zu erhalten. Zur Ausführung der Bestimmung wird der Niederschlag von Calciumoxalat in ein Becherglas gespritzt, das Filter mit verdünnter heisser Schwefelsäure vollständig ausgewaschen, das Filtrat sammt dem Niederschlage nach Zusatz von noch etwas Schwefelsäure auf 60° erwärmt, wobei eine klare Lösung entstehen muss, worauf man mit der Maassflüssigkeit in der auf S. 15 beschriebenen Weise titrirt.

Zur Bestimmung des Magnesiums in der vom Calciumoxalat abfiltrirten Lösung setzt man zu derselben, ohne zu erwärmen, Natriumphosphatlösung in einigem Ueberschusse, rührt um, ohne die Wände des Glases zu berühren, lässt 12 Stunden absitzen, filtrirt, wäscht den Niederschlag auf dem Filter mit verdünntem Ammoniak (1 Thl. Ammoniak mit 3 Thln. Wasser), so lange aus, bis das Filtrat auf Zusatz von Salpetersäure mit einem Tropfen Silberlösung keine Trübung mehr zeigt, trocknet, glüht den Niederschlag, vom Filter getrennt, im bedeckten Platintiegel, anfangs gelinde, schliesslich sehr stark, verbrennt das in kleine Stückchen zerschnittene Filter in der Höhlung des Tiegeldeckels bis es weiss geworden ist, schüttet die Asche zu dem Niederschlage, glüht nochmals und wägt das entstandene Magnesiumpyrophosphat, welches 36,04 Proc. MgO enthält.

---

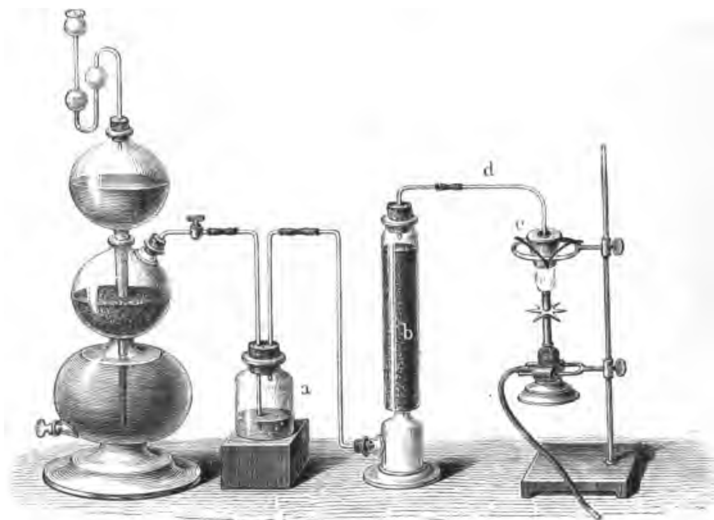
[1]) Fresenius, Quantitative Analyse, 6. Aufl., 1. Bd., S. 236.

Sollen Alkalien bestimmt werden, so muss man statt Natriumcarbonat und -acetat die betreffenden Ammonsalze anwenden; vergl. unten: Bestimmung der Alkalien.

Ammoniumcarbonatmethode. Das Erz wird wie bei der vorigen Methode in Lösung gebracht und alles etwa vorhandene Eisenchlorür durch Kochen mit Salpetersäure in Chlorid umgewandelt. Nun setzt man zu der Lösung so viel Ammonchlorid, dass auf 1 Thl. vorhandenes MnO mindestens 20 Thle. Ammonchlorid kommen — bei Erzen von unbekannter Zusammensetzung, insbesondere Spatheisensteinen, kann man 5 g Ammonchlorid auf 1 g gelöstes Erz rechnen — verdünnt mit Wasser so weit, dass auf jedes Gramm verwendeten Erzes mindestens $^1/_4$ l Flüssigkeit kommt, und neutralisirt mit einer verdünnten Lösung von Ammoniumcarbonat soweit es angeht, ohne dass ein bei längerem Umrühren bleibender Niederschlag entsteht, doch bis zur beginnenden Trübung der Flüssigkeit, übrigens unter denselben Vorsichtsmaassregeln, wie bei der oben (S. 22) beschriebenen Neutralisation mit Natriumcarbonat. Dann erhitzt man langsam bis zum Sieden, erhält einige Zeit im Sieden, bis die Kohlensäure vollständig ausgetrieben ist, lässt den aus Eisenoxyd, Thonerde und Phosphorsäure bestehenden Niederschlag sich absetzen, decantirt die noch heisse Flüssigkeit durch ein Filter und wäscht schliesslich mit kochendem, etwas ammonchloridhaltigem Wasser aus, bis beim Eindampfen und Glühen eines Tropfens auf dem Platinblech kein Rückstand mehr bleibt. Der Niederschlag wird wie bei der Acetatmethode behandelt; das Filtrat (welches bei richtiger Arbeit schwach sauer reagiren und farblos aussehen muss) wird nach Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure in einer Porcellanschale auf einen kleinen Rest eingeengt und dann heiss mit wenig Ammoniak (bis zur schwach alkalischen Reaction) versetzt, wodurch häufig noch kleine Mengen Eisenoxyd oder Thonerde ausgefällt werden. Man filtrirt rasch, erhitzt das manganhaltige Filtrat in einem Becherglase zum Sieden, setzt gelbliches kohlensäurefreies Schwefelammonium hinzu, kocht 10 Minuten lang, lässt etwas abkühlen, setzt noch einige Tropfen Schwefelammonium hinzu, so dass die Flüssigkeit stark nach demselben riecht, lässt kurze Zeit absitzen, filtrirt rasch durch ein doppeltes Filter und wäscht mit schwefelammonhaltigem Wasser aus. Der Niederschlag von Mangansulfür, welcher fleischroth oder (bei starkem Kochen) grünlich aussieht, wird getrocknet, in einen Tiegel mit durchlochtem Deckel gebracht, die Filterasche wird darauf geschüttet, der Tiegelinhalt mit Schwefelblumen bestreut und im Wasserstoffstrome anfangs gelinde, später stark geglüht. Man bedient sich dazu des in Fig. 8 (a. f. S.) abgebildeten Apparats. Aus dem links ersichtlichen Kipp'schen Wasserstoffentwicklungsapparate (an dessen Stelle auch ein einfacherer Apparat wie z. B. in Fig. 6 benutzt werden kann) geht das Gas durch die Waschflasche *a* mit concentrirter Schwefelsäure, den Chlorcalciumapparat *b* nach dem das Schwefelmangan enthaltenden sogenannten Rose'schen Tiegel *c* mit durchlochtem Deckel und gekrümmtem Rohre *d*,

welches mit einer Scheibe auf dem Deckel ruht und mit seinem Ende in den Tiegel hineinragt. Man sorge dafür, dass der ganze Apparat und insbesondere auch der Tiegel mit Wasserstoffgas angefüllt ist, ehe die Flamme unter demselben entzündet wird. Nach beendigtem Glühen lässt man den Tiegel im Wasserstoffstrome bis auf etwa 100°, dann im Exsiccator vollends erkalten. Das zurückbleibende Mangansulfür enthält 63,15 Proc. Mn = 81,54 Proc. MnO. — Das schwefelammoniumhaltige vom Manganniederschlage ablaufende Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert, zur Austreibung des Schwefelwasserstoffs gekocht und zur Absonderung des ausgeschiedenen Schwefels filtrirt. Dann bestimmt man Calcium und Magnesium wie bei der Acetatmethode. Da jedoch Ammonium-Magnesium-Phosphat in der ammonchloridreichen Flüssigkeit sich

Fig. 8.



in einigermaassen beträchtlichen Mengen löst, so ist es sehr empfehlenswerth, nach der Fällung des Calciums die Lösung einzudampfen, zur Entfernung der Ammonsalze zu glühen, den Rückstand in wenig verdünnter Salzsäure zu lösen und erst dann die Magnesia unter Zusatz von Ammoniak durch Natriumphosphat auszufällen [1]).

Auffindung und Bestimmung von Kupfer, Blei, Arsen Antimon. Erze, in welchen Verbindungen der genannten Metalle vorkommen, müssen in concentrirter Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure gelöst werden. Bleibt dabei ein gefärbter Rückstand, so wird der-

[1]) Eine maassanalytische, für gewisse Zwecke sehr geeignete, Manganbestimmung ist im Anhange beschrieben.

selbe, wie oben beschrieben, durch Schmelzen mit Natriumkaliumcarbonat, dem man jedoch $^1/_6$ Salpeter zugesetzt hat, aufgeschlossen. Bekanntlich sind sämmtliche vier Metalle durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbar, würden sich also, bevor die übrigen Bestandtheile bestimmt werden, auf Grund dieses Verhaltens gemeinschaftlich aus der Lösung abscheiden und nach Befinden von einander trennen lassen. In der That ist ein solches Verfahren zulässig und vielfach angewendet. Eine Fällung durch Schwefelwasserstoff aus eisenchloridreichen Lösungen ist aber einestheils eine ziemlich unangenehme und zeitraubende Arbeit in Folge des Umstandes, dass, wenn nicht zuvor das Eisenchlorid durch ein anderes Reductionsmittel in Chlorür umgewandelt wurde, eine grosse Menge Schwefel ausgeschieden wird, welcher oft den Hauptbestandtheil des Niederschlags ganz verdeckt, und dass für die spätere Verarbeitung der Lösung nach beendigter Filtration erst wieder der gelöste Schwefelwasserstoff ausgetrieben und das Eisenchlorür vollständig in Chlorid umgewandelt werden muss; anderentheils ist die Menge jener Metalle in den Eisenerzen meistens eine so geringe und ihr Einfluss auf die Verwendbarkeit der letzteren ein so untergeordneter, dass eine genaue quantitative Bestimmung überhaupt selten erforderlich wird. Um also bei Anwesenheit der betreffenden Metalle in der Lösung des Erzes die anfängliche Fällung durch Schwefelwasserstoff umgehen und trotzdem die übrigen Bestandtheile des Erzes, unter Umständen die in Rede stehenden Metalle selbst, mit ausreichender Genauigkeit bestimmen zu können, fragt es sich zunächst, wie sich dieselben bei den beiden beschriebenen, die Grundlage fast aller Eisenerzuntersuchungen bildenden Trennungsmethoden des Eisenoxyds nebst Thonerde vom Manganoxydul u. s. w. verhalten.

Kupfer wird bei der Acetatmethode unvollständig gefällt, während es bei der Ammoniumcarbonatmethode mit einer auch für die quantitative Bestimmung desselben in Eisenerzen ausreichenden Vollständigkeit neben dem Mangan in Lösung bleibt [1]).

Blei wird durch die Acetatmethode unvollständig, durch die Ammoniumcarbonatmethode erst bei Zusatz von Ammoniakflüssigkeit zu dem schwach sauren Filtrate mit den Resten des Eisens annähernd vollständig ausgefällt.

Antimon und Arsen werden bei beiden Methoden vollständig mit dem Eisen ausgefällt.

Aus diesem Verhalten ergiebt sich der Gang der Untersuchung bei dem Vorkommen dieser Metalle von selbst. Will man z. B. aus einer kupferhaltigen Erzlösung Mangan, nicht aber das Kupfer quantitativ bestimmen, so kann man zur Trennung des Mangans vom Eisen jede der beiden Methoden anwenden; bei der Acetatmethode wird das Mangan ohne

[1]) Von 0,036 g Kupferoxyd, welche in Salzsäure gelöst und zu einer 1 g Eisen enthaltenden Lösung gesetzt wurden, fanden sich nach Anwendung der Ammoniumcarbonatmethode in dem Filtrate 0,0355 g.

Weiteres durch Brom ausgefällt, bei der Ammoniumcarbonatmethode dagegen muss zuerst das Kupfer nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Einleiten von Schwefelwasserstoff ausgeschieden werden. Dieser letztere Weg wird auch eingeschlagen, wenn das Kupfer quantitativ bestimmt werden soll. Die schwefelwasserstoffhaltige Lösung wird erwärmt, das Kupfersulfid filtrirt, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen und entweder im Wasserstoffstrome (S. 26), sonst aber auch im bedeckten Porcellantiegel ohne Wasserstoff geglüht. In beiden Fällen enthält der Rückstand 79,85 Proc. metallisches Kupfer. Sollen alkalische Erden bestimmt werden, so ist stets eine Ausfällung des Kupfers durch Schwefelwasserstoff aus der sauren Lösung nothwendig, nachdem das Eisen abfiltrirt ist; bei Gegenwart von Zink, Kobalt, Nickel ist ein starkes Ansäuern mit Salzsäure erforderlich, damit nicht diese Metalle mit ausgeschieden werden. — Bei Gegenwart von Blei ist die Ammoniumcarbonatmethode vorzuziehen, da bei dieser dasselbe schliesslich mit dem Reste des Eisens durch Ammoniak ausgefällt wird, sofern man nicht schon vorher durch Schwefelsäure alles Blei abgeschieden und bestimmt hat. Meistens dürfte es jedoch, auch zu quantitativer Bestimmung des Bleies, bequemer sein, den Niederschlag von Eisenoxyd, Bleioxyd etc. wieder zu lösen, durch Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure, Eindampfen im Wasserbade bis auf einen kleinen Rest, Verdünnen mit Wasser und Zusatz von Alkohol das Bleisulfat auszufällen, mit Alkohol auszuwaschen, im Porcellantiegel zu glühen (Niederschlag und Filter getrennt) und als Bleisulfat mit 68,29 Proc. Pb zu wägen. — Arsen und Antimon beeinflussen die Bestimmung von Mangan und alkalischen Erden bei keiner der beiden Methoden; sollen jedoch diese Körper selbst quantitativ bestimmt werden, so ist eine Trennung vom Eisen durch Schwefelwasserstoff nicht wohl zu umgehen. Man benutzt für diesen Zweck eine Lösung von mindestens 10 g Erz in Königswasser, dampft zur Verjagung der Salpetersäure zur Trockne, löst in wenig Salzsäure, verdünnt mit Wasser soweit es angeht, ohne dass sich Antimonsalz ausscheidet (bei raschem Zusatze der ganzen Menge Wasser findet weniger leicht Ausscheidung statt als bei allmäligem Zusatze), reducirt das Eisenchlorid durch Erhitzen mit schwefliger Säure bis zur Austreibung der überschüssigen schwefligen Säure, leitet Schwefelwasserstoff ein, erwärmt auf ca. 70°, lässt 12 Stunden absitzen, filtrirt, wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus und trennt Arsen beziehentlich Antimon von etwa gegenwärtigem Kupfersulfid oder Bleisulfid durch gelindes Erwärmen des Niederschlages mit Ammoniumsulfid- oder (bei Gegenwart von Kupfersulfid) mit Natriumsulfidlösung. Bei Abwesenheit von Antimon fällt man durch Ansäuern der schwefelhaltigen Lösung das Arsensulfid aus, filtrirt, oxydirt den Rückstand, indem man ihn mit einer concentrirten Lösung von Kaliumchlorat in Wasser erwärmt und dann allmälig Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaction hinzufügt; wenn alles Arsen gelöst ist, concentrirt man durch Abdampfen, übersättigt mit Ammoniak, setzt $^1/_4$ Volumen Alkohol hinzu (wodurch keine Trübung

entstehen darf) und fällt schliesslich durch Ammonmagnesiumchloridlösung die Arsensäure aus. Nach zweitägigem Stehen im gut bedeckten Glase sammelt man den Niederschlag auf einem bei 105° getrockneten und gewogenen Filter, wäscht mit ammoniakhaltigem Wasser aus, trocknet bei 105° und wägt als Ammonium-Magnesium-Arseniat mit 39,49 Proc. As. Enthält das Erz Antimon, aber kein Arsen, so kann man durch Ansäuern der Lösung des Antimonsulfids in Ammoniumsulfid (Natriumsulfid) dasselbe ausfällen, den ausgewaschenen (und bei Gegenwart von viel Schwefel mit Schwefelkohlenstoff behandelten) Niederschlag in einem gewogenen Porcellantiegel trocknen, durch einige Tropfen rauchende Salpetersäure oxydiren, zur Austreibung der Schwefelsäure schwach glühen und als Antimon-Antimoniat mit 79,22 Proc. Sb wägen. Sind dagegen Arsen und Antimon neben einander vorhanden, so behandelt man zunächst die Lösung derselben in Ammonium- oder Natriumsulfid in ganz derselben Weise wie für die Arsenbestimmung, fügt jedoch später zu der unter Zusatz von Kaliumchlorat dargestellten salzsauren Lösung Weinsteinsäure, bevor man Ammoniak zusetzt, um dann die Arsensäure durch Magnesiumlösung zu fällen; in das von dem Arsenniederschlage ablaufende Filtrat wird wiederum, nachdem es mit Salzsäure angesäuert worden ist, Schwefelwasserstoff geleitet, das gefällte Antimonsulfid wird wie oben behandelt.

Auffindung und Bestimmung des Chroms. Kleine Mengen Chromoxyd gehen beim Behandeln des Erzes mit Salzsäure oder beim Aufschliessen desselben mit Kaliumnatriumcarbonat bisweilen in Lösung. Der eigentliche Chromeisenstein aber (Chromoxyd-Eisenoxydul, Cr_2FeO_4) ist durch Säuren gar nicht, durch Schmelzen mit Natriumkaliumcarbonat sehr schwierig aufschliessbar. Am bequemsten gelingt die Auflösung, wenn man ihn ($^1/_2$ bis 1 g) im äusserst feingepulverten und geschlämmten Zustande mit einer concentrirten wässerigen Lösung der sechs- bis achtfachen Menge Kaliumwasserstofffluorid im Platintiegel zur Trockne eindampft, den Rückstand erst ganz gelinde, dann 45 Minuten zur dunklen Rothgluth erhitzt, die Schmelze mehrmals im Platintiegel mit Salzsäure bis zur völligen Zersetzung der Fluorverbindungen und Austreibung des Fluorwasserstoffs abdampft und schliesslich in verdünnter Salzsäure löst. Bleibt hierbei ein Rückstand, so wird er abfiltrirt, getrocknet und abermals derselben Behandlung unterworfen. Die Lösung neutralisirt man mit Natriumcarbonat bis zur beginnenden Trübung, setzt auf 1 g Erz 1 g Natriumacetat hinzu, erhitzt gelinde zum Sieden und leitet während desselben mindestens 30 Minuten lang Chlorgas ein (durch Erwärmen von Braunstein mit der vierfachen Menge Salzsäure in einem Kolben dargestellt)[1]. Von Zeit zu Zeit fügt man einige Tropfen Natrium-

[1] Der ebenfalls empfohlene und allerdings bequemere Zusatz von Brom statt des Chlors ist nach meinen Beobachtungen bei grossem Chromgehalte weniger zuverlässig.

carbonatlösung zur Flüssigkeit, um dieselbe annähernd neutral zu erhalten, und ersetzt das verdampfende Wasser. Eisenoxyd, Thonerde und Manganhyperoxyd werden hierdurch gefällt und lassen sich in der früher beschriebenen Weise trennen; Chrom bleibt als Chromsäure in Lösung. Man filtrirt und wäscht mit heissem acetathaltigem Wasser aus. Das Filtrat wird nach Zusatz von Salzsäure und Alkohol mehrmals zur Trockne eingedampft, wobei die Chromsäure zu Oxyd reducirt wird, der Rückstand mit Wasser oder verdünnter Salzsäure gelöst und in Siedhitze mit Ammoniak in geringem Ueberschusse versetzt. Den entstehenden grünlichen Niederschlag wäscht man nach dem Absitzen mehrere Male durch Decantiren mit heissem Wasser, dann auf dem Filter vollends aus, glüht ihn im Porcellantiegel unter allmäligem Erhitzen und wägt ihn als Chromoxyd. Enthielt das Erz aber Calcium oder Magnesium, so fällt ein nicht unbeträchtlicher Theil derselben mit dem Chromoxyd nieder, so dass bei einigermaassen erheblichen Mengen derselben mindestens eine zweimalige Fällung erforderlich ist; Calcium allein lässt sich genauer vor dem Chromoxyd durch Schwefelsäure aus der stark alkoholischen Flüssigkeit ausfällen und nach dem Auswaschen mit Alkohol und gelindem Glühen als Calciumsulfat bestimmen. Ist aber gleichzeitig Magnesium vorhanden und die Menge des Chroms gering gegenüber der Menge der alkalischen Erden, so dampft man das chromsäurehaltige Filtrat nach Zusatz von Salpetersäure (ohne Zusatz von Salzsäure) ein, vermischt den Rückstand mit der vierfachen Menge Natriumkaliumcarbonat, schmilzt im Platintiegel und zieht die Schmelze mit heissem Wasser aus, wobei die Chromsäure in Lösung geht und sich in der beschriebenen Weise bestimmen lässt, während Calcium und Magnesium als Carbonate zurückbleiben. Man löst die letzteren nach dem Auswaschen in Salzsäure und trennt sie in der üblichen Weise. — Kieselsäure und Alkalien können bei dieser Methode nur durch die Differenz gefunden werden. Will man sie direct bestimmen, so muss der Chromeisenstein in anderer Weise aufgeschlossen werden; und zwar gelingt das Aufschliessen zu diesem Zwecke nach Manzavinos leicht, wenn man ihn mit der vier- bis fünffachen Menge Baryumhydroxyd in dunkler Rothgluth bei Luftzutritt im schräg stehenden Platintiegel schmilzt, die Schmelze in Salzsäure löst, das überschüssige Baryumsalz durch Schwefelsäure ausfällt und die Lösung wie oben beschrieben behandelt. Freilich wird der Platintiegel dabei etwas angegriffen.

Auffindung und Bestimmung von Zink, Kobalt, Nickel. Wenn Eisen und Thonerde durch Fällung nach einer der beiden oben beschriebenen Methoden vom Mangan getrennt sind, bleiben Zink, Kobalt und Nickel mit dem Mangan in Lösung. War die Acetatmethode angewendet, so leitet man in die essigsaure, erwärmte Lösung (unter Umständen nach Zusatz von noch einigen Tropfen concentrirter Essigsäure) anhaltend Schwefelwasserstoff, wodurch Zinksulfid vollständig, Kobaltsulfid und Nickelsulfid nur dann gefällt werden, wenn es an freier Essigsäure fehlt. Der Niederschlag von Zinksulfid wird mit Wasser, dem

man etwas Essigsäure und Schwefelwasserstoffwasser zugesetzt hat, ausgewaschen, getrocknet, in derselben Weise wie Mangansulfür (Seite 26) im Wasserstoffstrome geglüht und als Zinksulfid mit 67,03 Proc. Zn gewogen [1]). Aus dem Filtrate fällt man, wenn Kobalt und Nickel nicht zugegen sind, das Mangan nach Verjagung des Schwefelwasserstoffs durch Brom wie gewöhnlich; bei Anwesenheit wägbarer Mengen von Kobalt oder Nickel dagegen scheidet man diese gemeinschaftlich mit dem Mangan aus der mit Ammoniak in geringem Ueberschusse versetzten Lösung durch gelbliches Schwefelammonium in einem Kolben aus, verkorkt den letzteren (welcher bis an den Hals gefüllt sein muss), lässt 24 Stunden absitzen, filtrirt rasch und wäscht mit schwefelammoniumhaltigem Wasser aus. Im Filtrate trennt man die alkalischen Erden wie gewöhnlich (Seite 23); der Niederschlag der Schwefelmetalle aber wird mit ganz verdünnter Salzsäure (1 Thl. Säure auf 6 Thle. Wasser) behandelt, wodurch Mangan vollständig gelöst wird, während Kobaltsulfid und Nickelsulfid zurückbleiben. Mangan wird aus seiner Lösung am einfachsten wieder durch Ammoniak und Schwefelammonium gefällt und als Sulfür bestimmt; das Filter, welches die beiden anderen Metalle enthält, wird im Tiegel eingeäschert, der Rückstand mit starker Salpetersäure behandelt, eingedampft und stark geglüht, wobei man etwas trocknes Ammoniumcarbonat zusetzt. Es hinterbleibt dann, falls Kobaltsulfid gefällt war, metallisches Kobalt, falls Nickelsulfid zugegen war, Nickeloxydul. Da beide Metalle nur in Spuren in den Eisenerzen aufzutreten pflegen, würde eine Trennung derselben von einander ohne Werth sein. — War die Ammoniumcarbonatmethode angewendet, so fügt man zu der schwach ammoniakalischen Flüssigkeit, welche Mangan, Zink u. s. w. enthält, Natriumacetat und Essigsäure, leitet Schwefelwasserstoff ein und verfährt wie oben.

Auffindung und Bestimmung des Bariums. Findet sich Schwerspath oder auch ein durch Säuren zersetzbares Bariumsalz neben schwefelsauren Verbindungen im Erze, so hinterbleibt das Bariumsulfat beim Lösen oder Aufschliessen des Erzes bei der Kieselsäure. Man wägt beide Körper nach dem Glühen und erhitzt sie vorsichtig im Platintiegel mit etwas Ammonfluorid, wobei die Kieselsäure verflüchtigt wird, Bariumsulfat zurückbleibt. Noch genauere Resultate erhält man, wenn man den beim Behandeln des Erzes mit Salzsäure hinterbleibenden Rückstand mit der fünf- bis sechsfachen Menge Natriumkaliumcarbonat schmilzt, mit Wasser ohne Säurezusatz auszieht, in der Flüssigkeit, welche alle Schwefelsäure und den grössten Theil der Kieselsäure an Alkalien gebunden enthält, die Kieselsäure in gewöhnlicher Weise abscheidet, den Rückstand

[1]) Steht der betreffende Apparat nicht zu Gebote, so kann man den Niederschlag in Salzsäure lösen, durch Zusatz eines geringen Ueberschusses von Natriumcarbonat in Siedhitze Zinkcarbonat ausfällen und nach mässigem Glühen als Zinkoxyd mit 80,26 Proc. Zn wägen.

aber, welcher Bariumcarbonat sowie etwa sonstige bei der früheren Behandlung des Erzes ungelöst gebliebene Metalloxyde neben einem Theile der Kieselsäure enthält, in Salzsäure löst, die Kieselsäure durch Eindampfen etc. abscheidet, dann das Barium aus der schwach sauren Lösung durch Schwefelsäure in Siedhitze ausfällt, nach dem Absitzen mit heissem Wasser mehrmals durch Decantiren, dann auf dem Filter so lange auswäscht, bis das Filtrat von Silberlösung nicht mehr getrübt wird, trocknet, im Porcellantiegel vom Filter getrennt glüht und als Bariumsulfat mit 65,67 Proc. BaO wägt. — Ist dagegen das Erz frei von Schwefelsäure, so dass beim Lösen desselben auch alles Barium gelöst wird, so fällt man dasselbe durch Schwefelsäure in der soeben beschriebenen Weise aus, und zwar entweder (was am bequemsten sein dürfte) sofort nach beendigter Lösung (in diesem Falle pflegt jedoch der Niederschlag etwas eisenoxydhaltig zu sein), oder nach beendigter Ausfällung des Eisenoxyds und der Thonerde; oder endlich nach der Abscheidung des Mangans, aber vor der Fällung des Calciums. Enthält die Lösung zugleich Blei, so wird dasselbe vor der Fällung des Bariums abgeschieden, sei es durch Schwefelwasserstoff oder durch Ammoniumcarbonat und Ammoniak mit dem Eisen.

Auffindung und Bestimmung der Titansäure. Behandelt man ein titansäurehaltiges Erz mit Salzsäure oder schliesst man dasselbe wie gewöhnlich durch Natriumkaliumcarbonat auf, so pflegt ein kleinerer Theil der Titansäure bei der Kieselsäure zurückzubleiben, die grössere Menge aber in Lösung zu gehen und bei Anwendung der Acetatmethode mit dem Eisenoxyd und der Thonerde gefällt zu werden. Die bei der Kieselsäure zurückgebliebene Menge lässt sich ermitteln, wenn man nach dem Glühen und Wägen des Rückstandes durch Ammoniumfluorid die vorhandene Kieselsäure verflüchtigt; Titansäure hinterbleibt dann als weisse oder bräunliche Substanz. Den durch Acetat erhaltenen Niederschlag aber trocknet man und trägt ihn in kleinen Portionen, nachdem er vom Filter entfernt und dieses eingeäschert ist, in die 15fache Menge Monokaliumsulfat ein, welches in einem geräumigen Platintiegel bei gelinder Wärme geschmolzen ist. Wenn das Eintragen beendet ist, erhitzt man allmälig stärker, jedoch mit der nöthigen Vorsicht, um ein Ueberschäumen zu verhüten und erhält schliesslich den Tiegel so lange in dunkler Rothgluth (1 bis 3 Stunden), bis die Entwickelung schwefelsaurer Dämpfe fast ganz aufgehört und die Masse eine dickflüssige Beschaffenheit angenommen hat. Nach dem Erkalten behandelt man die Schmelze unter öfterem Umrühren mit viel kaltem Wasser (mindestens der 50fachen Menge von dem Gewichte des verwendeten Monokaliumsulfats), wobei sie sich, sofern die Aufschliessung vollständig war, nach Verlauf von 1 bis 3 Tagen vollständig klar lösen muss (etwaige Spuren von Kieselsäure aus der Filterasche bleiben zurück). In die klare Lösung leitet man Schwefelwasserstoff zur Reduction des vorhandenen Eisenoxyds und kocht dann, ohne den ausgeschiedenen Schwefel abzufiltriren (nur

wenn Schwefelmetalle ausgefällt sein sollten, würde eine Filtration erforderlich sein), die Flüssigkeit mindestens eine Stunde lang in einem geräumigen Kolben, während man ununterbrochen Kohlendioxyd hindurchleitet (Fig. 6 a. S. 17), um eine Oxydation des Eisenoxyduls durch atmosphärische Luft und dadurch bewirkte Ausfällung basischen Eisensalzes zu verhüten. Das verdunstende Wasser muss von Zeit zu Zeit ersetzt werden. Alle Titansäure wird hierdurch als Hydrat ausgefällt; man filtrirt, prüft durch erneutes Kochen, ob die Ausscheidung beendet ist, wäscht mit reinem Wasser aus, trocknet, glüht unter Zusatz von etwas Ammoniumcarbonat zur Entfernung jeder Spur Schwefelsäure und wägt die hinterbleibende Titansäure, welche bei mässigem Glühen weiss, bei starkem Glühen bräunlich aussieht. Das erhaltene Filtrat kann zur Bestimmung von Eisen und Thonerde benutzt werden.

Bestimmung der Alkalien. Obschon Spuren von Alkalien sich in vielen Erzen finden, ist die Menge derselben doch nur selten eine solche, dass eine quantitative Bestimmung erforderlich erscheint. Bei Ausführung derselben darf selbstverständlich das Erz nicht durch Schmelzen mit Alkalicarbonat aufgeschlossen werden, sondern der beim Behandeln mit Salzsäure hinterbleibende Rückstand wird, sofern er nicht aus reiner Kieselsäure bestehen sollte, mit Flusssäure oder der achtfachen Menge Ammonfluorid bis zur Verflüchtigung des Siliciumfluorids vorsichtig erhitzt, dann mit Salzsäure bis zur vollständigen Lösung digerirt. Man fällt nun durch die Acetatmethode, aber unter Anwendung von Ammoniumcarbonat und Ammoniumacetat statt der Natriumsalze Eisenoxyd, Thonerde, Phosphorsäure, Arsensäure etc.; durch Ammoniumsulfid, Mangan, beziehentlich Zink, Kobalt, Nickel, Kupfer, welche in bekannter Weise getrennt werden können [1]); in dem von den Sulfiden ablaufenden Filtrate wird, nachdem durch Erhitzen mit Salzsäure der Ammoniumsulfidüberschuss zersetzt, der Schwefelwasserstoff ausgetrieben und der Schwefel abfiltrirt ist, das Calcium durch Ammoniumoxalat und Ammoniak abgeschieden (Seite 23). Das Filtrat, welches das Magnesium und die Alkalien enthält, wird zur Trockne verdampft, der Rückstand zur Entfernung der reichlich vorhandenen Ammoniumsalze geglüht, in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak versetzt und das Magnesium durch einen möglichst geringen Ueberschuss von reinem Ammoniumphosphat ausgefällt. Nach dem Absitzen wird filtrirt, mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen, die Lösung zur Austreibung des überschüssigen Ammoniaks anhaltend erwärmt oder eingedampft, mit Eisenchloridlösung versetzt bis sie gelblich erscheint, mit Ammoniumcarbonat neutralisirt, gekocht, wodurch Eisenoxyd nebst der gesammten überschüssig zugesetzten Phosphorsäure niedergeschlagen werden (der

---

[1]) Eine Fällung sämmtlicher Metalle incl. des Eisens durch Ammonsulfid ist weniger empfehlenswerth, da die Fällung und das Auswaschen grosser Mengen von Eisensulfid grosse Unbequemlichkeiten bietet.

Niederschlag muss bei hinreichender Menge zugesetzten Eisenchlorids rothbraun aussehen); nach dem Filtriren und Auswaschen wird das Filtrat zur Trockne verdampft und der Rückstand geglüht. Es bleiben hierbei nur die Alkalien (als Chloride) zurück. Ist nur Kalium- oder Natriumchlorid zugegen, so bedarf es keines weiteren Verfahrens; sind aber beide Salze anwesend und hält man eine getrennte Bestimmung für nothwendig — ein Fall, welcher selten vorkommen wird —, so löst man, nachdem beide Salze gemeinschaftlich gewogen sind, in ganz wenig Wasser auf, setzt Platinchlorid im Ueberschusse hinzu, dampft bei gelinder Wärme (unter Siedhitze) bis fast zur Trockne ein, fügt Weingeist zu dem Rückstande, lässt einige Stunden bedeckt stehen, filtrirt auf ein bei 130° getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht mit Weingeist aus, trocknet wieder bei 130° und wägt das zurückbleibende Kaliumplatinchlorid (entsprechend 30,56 Proc. Kaliumchlorid). Die Differenz giebt den Natriumchloridgehalt.

Bestimmung der Phosphorsäure. Bei den tief eingreifenden, nachtheiligen Einflüssen, welche ein Phosphorgehalt des Eisens auf seine physikalischen Eigenschaften ausübt und in Rücksicht auf die Thatsache, dass der Phosphorgehalt der Erze bei der Verhüttung im Hochofen fast ungeschmälert an das Eisen übergeht, ist die Ermittelung des Phosphorsäuregehalts eines Erzes eine der wichtigsten Aufgaben für die Bestimmung seines Werthes und seiner Verwendbarkeit für Darstellung bestimmter Eisensorten. Man verwende von Rasenerzen und ähnlichen phosphorsäurereicheren Vorkommnissen circa 1 g, von Sphärosideriten, Kohleneisenerzen etc. 1 bis 2 g, reineren Roth-, Braun- und Magneteisenerzen 2 bis 3 g. Zur Lösung des Erzes verwende man pro 1 g Erz ein Gemisch aus 6 ccm Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht und 6 ccm Salzsäure, digerire damit längere Zeit in der Wärme (wobei unter Umständen noch etwas Säure zugesetzt wird, falls die Zersetzung schwierig von statten gehen sollte) und dampfe im Wasserbade zur Trockne. Dann befeuchte man den Rückstand wieder mit etwa 5 ccm Salpetersäure pro 1 g Erz, erwärme einige Zeit damit, verdünne mit der gleichen Menge Wasser, filtrire und wasche mit möglichst wenig Wasser aus. In den allermeisten Fällen werden hierbei die Phosphate vollständig zersetzt und gelöst werden, selbst dann, wenn die Farbe des Rückstandes noch auf das Vorhandensein ungelösten Eisenoxyds schliessen lassen sollte; fürchtet man jedoch, dass der Rückstand phosphorsäurehaltig sein könnte, so schliesst man ihn durch Schmelzen auf, scheidet die Kieselsäure durch Eindampfen der in Wasser aufgeweichten Schmelze mit Salpetersäure ab, löst wieder in Salpetersäure und bringt das Filtrat, sofern eine qualitative Prüfung das Vorhandensein von Phosphorsäure in demselben nachweisen sollte, entweder zu dem schon vorhandenen oder behandelt es für sich und vereinigt später die Niederschläge. — Die phosphorsäurehaltige, salpetersaure Lösung wird zunächst durch Eindampfen auf ein möglichst kleines Volumen eingeengt (auf 1 g Erz höchstens 20 ccm Flüssigkeit)

und dann nach einer der beiden folgenden Methoden, der sogenannten Ammoniummolybdat- oder der sogenannten Kaliummolybdatmethode behandelt.

Ueber die Wahl einer von beiden entscheidet die Beantwortung der Frage, ob es mehr darauf ankommt, eine ganz genaue oder eine rasche Bestimmung zu erhalten. Das als Ammoniummolybdatmethode benannte Verfahren giebt durchaus scharfe Bestimmungen, erfordert aber einen Zeitraum von 2 bis 3 Tagen; das als Kaliummolybdatmethode bezeichnete Verfahren lässt sich in 4 bis 6 Stunden, das Lösen des Erzes eingerechnet, ausführen, giebt aber Resultate, die um $^1/_{10}$ bis $^1/_{20}$ des wirklichen Phosphorsäuregehalts zu differiren pflegen, und bei sehr kleinen Mengen von Phosphorsäure noch erheblichere Abweichungen zeigen können. Je grösser das Verhältniss des in der Lösung anwesenden Eisens zur Phosphorsäure ist, desto weniger zuverlässig fallen im Allgemeinen die Resultate aus, und es eignet sich die Kaliummolybdatmethode deshalb mehr für die Untersuchung phosphorhaltiger Rasenerze etc., deren Eisengehalt sich in mittleren Grenzen bewegt, als eisenreicher und phosphorarmer Magnet- oder Rotheisenerze. In der Praxis ist sie für die Werthbestimmung eines der erstgenannten Erze in Rücksicht auf den weit rascheren Erfolg empfehlenswerth. Denn die Differenz, ob ein Erz 2 Proc. oder 2,1 Proc. P_2O_5 enthält, ist für die Verwendung desselben ohne Belang.

a. *Ammoniummolybdatmethode* (von Sonnenschein). Man bereitet sich eine geeignete Fällungsflüssigkeit, indem man 150 g käufliches Ammoniummolybdat in 1 Liter destillirtem Wasser löst, die Flüssigkeit nach und nach in 1 Liter Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht eingiesst, einige Tage stehen lässt und filtrirt. Die stark saure, concentrirte, nach der oben gegebenen Vorschrift bereitete Eisenlösung versetzt man mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit so lange es angeht, ohne dass eine bleibende Trübung entsteht; oder, falls ausnahmsweise eine genügende Menge überschüssiger Salpetersäure nicht vorhanden sein sollte, mit einigen Cubikcentimern einer gesättigten Lösung von Ammoniumnitrat; von der Ammoniummolybdatlösung erwärmt man ca. 25 ccm in einem Becherglase auf etwa 40° und setzt nun die ebenfalls auf diese Temperatur erwärmte Eisenlösung in einzelnen Portionen unter Umrühren zu der Molybdänflüssigkeit. Alsdann lässt man 12 Stunden an einem warmen Orte (nicht über 45°) stehen, nimmt eine kleine Probe heraus, prüft sie durch Zusatz von dem gleichen Volumen Molybdänlösung und Stehenlassen während einiger Stunden, ob alle Phosphorsäure ausgefällt oder erneuter Zusatz der Fällungsflüssigkeit erforderlich ist, filtrirt, wenn man sich von der beendigten Fällung überzeugt hat, durch ein kleines Filter, wäscht den gelben Niederschlag im Becherglase mehrmals durch Decantiren mit einer Lösung von 15 bis 20 Theilen Ammoniumnitrat in 100 Theilen Wasser, anfänglich unter Zusatz von $^1/_{30}$ Volumen Salpetersäure, aus, bis alles Eisen entfernt ist, löst ihn alsdann

in möglichst wenig Ammoniakflüssigkeit, giesst die Flüssigkeit durch das benutzte Filter in ein frisches Becherglas, wobei auch die auf dem Filter befindlichen Theile des Niederschlages sich lösen, und wäscht das Filter mit verdünntem Ammoniak (1 Theil Ammoniak auf 3 Theile Wasser) aus. Die klare Lösung wird mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt (nicht so viel, dass eine Trübung entsteht), dann mit Ammonmagnesiumchloridlösung in einigem Ueberschusse versetzt. Nach einiger Zeit setzt man noch etwas Ammoniakflüssigkeit hinzu, lässt 12 Stunden in der Kälte stehen, filtrirt, wäscht mit verdünntem Ammoniak (1 Theil Ammoniak auf 3 Theile Wasser) aus, bis das Filtrat durch Silberlösung nach dem Ansäuern mit Salpetersäure nicht mehr getrübt wird, trocknet, glüht den Niederschlag vom Filter getrennt in einem Platintiegel bei aufgelegtem Deckel erst ganz gelinde, zuletzt stark, verbrennt das in Stücken zerschnittene Filter nach und nach in der Höhlung des Deckels eines Platintiegels, bis der Rückstand weiss geworden ist, schüttet denselben zu dem Niederschlage und glüht nochmals. Sollte der Rückstand nicht rein weiss sein, so wird er mit einigen Tropfen Salpetersäure befeuchtet und nach dem Verdampfen derselben bei abgenommenem Deckel nochmals geglüht. Derselbe, aus Magnesiumpyrophosphat bestehend, enthält 63,96 Proc. Phosphorsäure = 27,95 Proc. Phosphor.

Das Verfahren lässt sich, wenn auch bei grösseren Mengen Phosphorsäure mit nicht ganz so zuverlässigen Resultaten, abkürzen, wenn man den gelben durch Ammoniummolybdat erhaltenen Niederschlag, ohne ihn wieder zu lösen, trocknet und wägt (Finkener's Methode). Zu diesem Ende wird derselbe nach dem Auswaschen in einen gewogenen Porcellantiegel gespritzt, eingedampft, ganz gelinde (150 bis 200°) zur Austreibung des Krystallwassers und Ammoniumnitrats auf einem Drahtgeflechte über der Lampe erhitzt, bis ein über den Tiegel gehaltenes Uhrgläschen nicht mehr von verflüchtigtem Ammonsalze beschlägt, dann über Schwefelsäure getrocknet und im bedeckten Tiegel gewogen. Sollten an dem Filter kleine Mengen des Niederschlages haften geblieben sein, so löst man dieselben in Ammoniak, setzt dem Filtrate Salpetersäure bis zur sauren Reaction zu, concentrirt durch Abdampfen und vereinigt den Rückstand mit dem im Tiegel befindlichen Niederschlage. Derselbe enthält nach Verjagung des Wassers und Ammoniumnitrats 3,794 Proc. Phosphorsäure = 1,657 Proc. Phosphor [1]). Es ist leicht einzusehen, dass dieses letztere Verfahren, bei welchem man für dieselbe Menge Phosphorsäure ein bedeutend grösseres Gewicht des Niederschlages erhält als bei dem Wiederauflösen und der Fällung durch Magnesiumsalz, besonders dann sich empfiehlt, wenn die Gesammtmenge der vorhandenen Phosphorsäure überhaupt nur gering ist.

Bei Gegenwart von Arsensäure in der Erzlösung fällt dieselbe, sowohl bei der Fällung durch Ammoniummolybdat als auch später durch

---

[1]) R. Finkener, Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft 1878, S. 1638.

die Magnesiumlösung zum grössten Theile mit der Phosphorsäure nieder. In sehr vielen Fällen wird bei der gewöhnlich sehr geringen Menge der Arsensäure diese Differenz vernachlässigt werden können; kommt es jedoch auf eine sehr genaue Bestimmung an, so löst man den durch Molybdänsäurelösung erhaltenen gelben Niederschlag in Ammoniak, sättigt die Lösung mit reinem Schwefelwasserstoff, erwärmt nach Zusatz von schwefelhaltigem Ammonsulfid, fällt durch Salzsäure Arsensulfid und Molybdänsulfid aus, filtrirt, dampft das Filtrat ein, löst wieder in Salpetersäure und fällt die Phosphorsäure nochmals mit Molybdänlösung (Finkener a. a. O.).

b. *Kaliummolybdatmethode* (von Korschelt)[1]. Die Fällungsflüssigkeit wird bereitet, indem man 1 Thl. Molybdänsäure und 1 Thl. reines Kaliumhydroxyd in 6 Thln. Wasser löst, nach dem Erkalten Thl. Weinsteinsäure, in 2 Thln. Wasser gelöst, zusetzt, das Ganze $7^1/_2$ Thle. Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht eingiesst, zum Kochen hitzt und den entstehenden weissen Niederschlag abfiltrirt. Oder man t 50 g käufliches Kaliummolybdat in 150 ccm Wasser, fügt hiereine Lösung von $12^1/_2$ g Weinsteinsäure in 50 ccm Wasser, giesst Mischung in 160 ccm Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht, kocht und rirt. — Die salpetersaure Lösung des Erzes wird wie oben beschrieben, eitet und concentrirt. Man erwärmt nun 25 ccm der Molybdänl ng im Wasserbade auf 100°, in einem zweiten Wasserbade die Eisenl g auf dieselbe Temperatur, fügt die letztere zur ersteren und erhitzt n 20 Minuten lang. Alsdann prüft man einen kleinen Theil der über de gelben Niederschlage stehenden Lösung, ob auf ferneren Zusatz er mter Molybdänlösung noch Phosphorsäureausscheidung erfolge, und br , sofern man sich von der beendigten Fällung überzeugt hat, dann de iederschlag auf ein, zwischen zwei Uhrgläsern mit Klammer bei 120 . im Luftbade getrocknetes und mit denselben gewogenes, Filter, wäsc zuerst mit salpetersäurehaltigem Wasser (2 bis $2^1/_2$ Volumprocente Salpe säure) aus, bis alles Eisen entfernt ist, darauf zur Verdrängung der S etersäure drei- bis viermal mit Alkohol. Dann trocknet man wiede wischen den Uhrgläsern bei 120° 20 bis 25 Minuten lang, lässt im Ex ator erkalten und wägt. Der Niederschlag enthält 4,044 Proc. Phosph äure = 1,768 Proc. Phosphor.

Be immung des Schwefels und der Schwefelsäure. Nachstehend schriebene Methode der Schwefelbestimmung in Eisenerzen hat den Vor , dass sie für alle Vorkommnisse des Schwefels, derselbe mag in Kiese Blenden, Glanzen u. s. w. auftreten, geeignet ist und gute Resultate ebt, immerhin aber leichter durchführbar ist, als das ebenfalls zulässige hmelzen der ganzen Erzmenge mit Soda und Salpeter. Dagegen ist mir bei der für die Schwefelbestimmung häufig vorgeschla-

[1]) Zeit rift des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen, Jahrgang 1 , S. 267.

genen Behandlung von Schwefelkies mit einer Lösung von Brom in concentrirter Salzsäure mehrfach vorgekommen, dass selbst nach 24stündiger Einwirkung und darauf folgendem Eindampfen im Wasserbade die Hälfte des Minerals unzersetzt zurückblieb, ein Beweis, dass dieses Verfahren nicht immer geeignet ist, zuverlässige Resultate zu geben.

Gesammtschwefelgehalt [1]). Man bereitet sich eine Lösung von 10 g reinem Kaliumchlorat (auf Schwefelsäure zu prüfen) in 200 ccm Wasser, bringt dieselbe in einem geräumigen Becherglase oder Kolben zu 5 g des feingepulverten Erzes, erhitzt zum Sieden und setzt dann nach und nach, während die Flüssigkeit in vollem Kochen erhalten wird, 60 ccm Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht hinzu. Man kocht nun ununterbrochen $^3/_4$ bis 1 Stunde lang, fügt unter Umständen noch etwas Säure hinzu und verdampft schliesslich im Wasserbade zur Trockne. Der Rückstand wird mit 10 ccm Salzsäure und 30 ccm Wasser befeuchtet, im Wasserbade erwärmt, bis das Eisenchlorid vollständig gelöst ist, hierauf wird die Lösung mit noch etwa 20 ccm Wasser verdünnt und derartig durch ein Filter abgegossen, dass das Ungelöste, welches aus Kieselsäure, unzersetzten Silicaten, aber auch aus Sulfaten des Bleies, Calciums, Baryums und Strontiums bestehen kann, möglichst vollständig in der Schale oder dem Glase zurückbleibt. Man giebt alsdann zu diesem Zurückgebliebenen, bevor es ausgewaschen wird, 5 ccm Salzsäure nebst 15 ccm Wasser und erwärmt damit unter fleissigem Umrühren im kochenden Wasserbade mindestens zwei Stunden lang, wobei alles vorhandene Calciumsulfat völlig gelöst wird. Nun filtrirt man und wäscht den Rückstand so viel als möglich, ohne ihn aufs Filter zu bringen, mit warmem Wasser aus, bis das Ablaufende mit Kaliumsulfocyanid oder Kaliumeisencyanür keine Eisenreaction mehr erkennen lässt. Das Filtrat erwärmt man zur Ausfällung der Schwefelsäure auf Siedhitze, setzt 2 bis 4 ccm Baryumchloridlösung hinzu, erhält noch einige Minuten im gelinden Sieden, lässt abkühlen, fügt 10 ccm Ammoniakflüssigkeit von 0,95 specif. Gewicht hinzu, rührt um und lässt das Ganze mindestens 24 Stunden an einem warmen Orte absitzen. Enthält das Erz Blei, Baryum oder Strontium, so dass Sulfate dieser Metalle sich in dem beim Auflösen des Erzes gebliebenen Rückstande finden, so trocknet man denselben, schmilzt ihn mit seinem fünffachen Gewichte Kaliumnatriumcarbonat, behandelt die Schmelze mit Wasser, filtrirt, leitet, falls Blei zugegen war, zur Ausfällung desselben Kohlensäure in das Filtrat, dampft nach dem Abfiltriren des Bleies mit Salzsäure im Wasserbade zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit Salzsäure, löst in Wasser, filtrirt die ausgeschiedene Kieselsäure ab und fällt aus dem Filtrate die Schwefelsäure durch Baryumchlorid wie oben beschrieben.

Die über den erhaltenen Niederschlägen von Baryumsulfat stehende, klare Flüssigkeit giesst man so vollständig als möglich durch ein kleines

[1]) Eggertz, Om kemisk profning af jern, jernmalmer och bränumaterialier, Falun 1870, S. 72 und 74.

Filter ab, nachdem man sich durch ferneren Zusatz von Baryumchlorid zu einer kleinen Probe von der vollständigen Ausfällung der Schwefelsäure überzeugt hat, wäscht dann im Glase durch mehrmaliges Decantiren mit kaltem, schliesslich mit heissem Wasser so lange aus, bis das Ablaufende durch einen Tropfen Silberlösung nicht mehr getrübt wird, bringt die Niederschläge mit heissem Wasser auf das Filter, trocknet, glüht im Porcellantiegel, nachdem das vom Niederschlage möglichst befreite Filter gesondert eingeäschert ist, und wägt. Sollte das geglühte Baryumsulfat von mitgefälltem Eisenoxyd roth gefärbt sein, so behandle man dasselbe zur Auflösung des Eisenoxyds mit wenig Salzsäure, verdampfe im Wasserbade zur Trockne, setze zum Rückstande noch ein bis zwei Tropfen Salzsäure, dann Wasser, lasse absitzen und filtrire aufs Neue. Lässt jedoch die Farbe des Niederschlages nur auf kleine Spuren von Eisenoxyd schliessen, welche die Richtigkeit des Erfolges nicht erheblich beeinflussen können, so unterlässt man lieber die Trennung in Rücksicht auf den Umstand, dass das Baryumsulfat nicht absolut unlöslich in salzsäurehaltigem Wasser ist. 100 Theile des geglühten Niederschlages enthalten 34,33 Theile Schwefelsäure = 13,72 Theile Schwefel.

Bestimmung der an Calcium gebundenen oder in Form anderer löslicher Sulfate vorhandenen Schwefelsäure. Hierzu wird das Erz mit reiner Salzsäure behandelt, die Lösung wird mit Wasser verdünnt und die Schwefelsäure, nachdem Kieselsäure u. s. w. durch Filtration getrennt sind, in der beschriebenen Weise abgeschieden.

Bestimmung des Wassers und der organischen Substanz. Bei Erzen, welche frei von Kohlensäure sind und alles Eisen als Oxyd enthalten, mithin unter Einwirkung atmosphärischer Luft in Rothgluth nicht höher oxydirt werden können, lässt sich diese Bestimmung in einem für die Praxis ausreichend genauen Grade ausführen, indem man das gewogene Erz (1 g) im schräg gestellten, offenen Porcellantiegel anfangs gelinde, später stärker glüht, bis das Gewicht constant bleibt, und den Gewichtsverlust als Wasser und organische Substanz bestimmt. Enthält das Erz jedoch Kohlensäure oder Eisenoxydul, so ist diese einfache Methode nicht zulässig. Man erhitzt in diesem Falle für die Wasserbestimmung das Erz in einer Kugelröhre aus schwer schmelzbarem Glase, durch welche langsam ein Strom vollständig trockener (durch eine Waschflasche mit concentrirter Schwefelsäure und ein mit stark getrockneten Chlorcalciumstücken gefülltes Rohr geführter) Luft hindurchströmt. Die Bewegung der Luft wird entweder durch einen mit Luft gefüllten Gasometer von einem Ende oder einem Aspirator am anderen Ende des Apparates bewirkt [1]). Aus dem Kugelrohre tritt die mit dem verflüchtigten Wasser vermischte Luft unmittelbar in ein vorher gewogenes Chlorcalciumrohr, dessen dünnes Ende durch einen trockenen, luft-

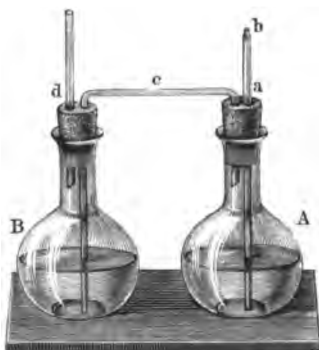
[1]) Eine einfache und recht zweckmässige Form des Aspirators ist unter „Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen“ S. 221 abgebildet.

dicht schliessenden Kork mit dem Kugelrohre verbunden ist und in welchem das Wasser absorbirt wird. Man trage Sorge, dass in dem vorderen, kälteren Ende des Glührohres kein condensirtes Wasser zurückbleibe (ein geringes Ansteigen nach der Richtung des Luftstromes ist zweckmässig), leite nach beendigter Zersetzung und nach Entfernung der Flamme noch einige Zeit trockene Luft hindurch und wäge dann rasch das Absorptionsrohr.

Die organische Substanz lässt sich bei solchen Erzen nur durch Elementaranalyse (Verbrennung im Sauerstoffstrome, Auffangen der gebildeten Kohlensäure im gewogenen Kaliapparate, des Wassers im Chlorcalciumrohre) ermitteln. Näheres hierüber: Fresenius, Quantitative Analyse, 6. Aufl., Bd. 2; auch unten: Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen durch directe Verbrennung. Sofern neben Kohlenstoff und Wasserstoff Kohlensäure und Wasser im Erze enthalten sind, müssen dieselben in besonderen Proben bestimmt und von der Gewichtszunahme der Absorptionsapparate bei der Elementaranalyse in Abzug gebracht werden. Für die Praxis hat jedoch eine solche, zwar genaue, immerhin aber etwas umständliche Bestimmung der organischen Substanz wenig Werth; es genügt, wenn man, nachdem alle sonstigen Bestandtheile eines Erzes ihrem Gewichte nach ermittelt worden sind, das an 100 Proc. Fehlende als organische Substanz (beziehentlich incl. Wasser) annimmt.

Bestimmung der Kohlensäure. Bei der verhältnissmässig geringen Wichtigkeit, welche eine durchaus scharfe Kohlensäurebestimmung für die Verwendbarkeit eines Eisenerzes besitzt, ist es ausreichend, wenn man diese Ermittelung aus dem Gewichtsverluste herleitet, welchen das Erz bei der Behandlung mit Säuren erfährt. Unter den zahlreichen für eine solche Untersuchung vorgeschlagenen Apparaten ist der in Fig. 9 abgebildete Fresenius-Will'sche (welcher unter dieser Benennung in allen Handlungen chemischer Geräthe käuflich ist) nach meinen Erfahrungen der einfachste und für diesen Fall zweckdienlichste. Das Kölbchen *A* hat ca. 50 ccm, das Kölbchen *B* 40 ccm Inhalt. *A* enthält das abgewogene Erz (1 g) und 15 ccm ausgekochtes Wasser; *B* ist bis zur Hälfte seines Volumens mit concentrirter Schwefelsäure gefällt. Da die Stopfen durchaus luftdicht schliessen müssen, empfiehlt es sich, Kautschukstöpsel anzuwenden, jedoch möglichst kleine, damit das Gewicht des Apparates nicht übermässig erhöht werde. Das Glasröhrchen *a* ist an seinem oberen Ende durch ein kleines Stück Kautschukschlauch mit eingestecktem Glasstäb-

Fig. 9.



chen verschlossen. Nachdem der zusammengestellte Apparat gewogen ist (das Gewicht desselben beträgt gewöhnlich ca. 100 g), saugt man vorsichtig an dem Rohre *d*, wobei sofort einige Luftblasen aus *A* nach *B* übertreten. Die Schwefelsäure steigt demzufolge, sobald man mit Saugen aufhört, in dem linken Schenkel des Rohres *c* um eine gewisse Höhe empor und man beobachtet einige Secunden, ob sie in diesem Stande verharre, um sich zu vergewissern, dass der Apparat dicht schliesst. Dann saugt man mehr Luft aus *d* und veranlasst hierdurch einen kleinen Theil der Schwefelsäure, nach *A* überzufliessen. Kohlensäure entwickelt sich und wird gezwungen, durch die Schwefelsäure in *B* zu entweichen und dabei ihre mitgenommene Feuchtigkeit abzugeben. Wenn die Entwickelung nachlässt, führt man aufs Neue Schwefelsäure aus *B* nach *A* über und wiederholt dieses so oft als durch den erneuten Zusatz noch Gasentwickelung eintritt, ohne dass jedoch die Sperrflüssigkeit in *B* vollständig erschöpft werden darf. Nun erwärmt man den Kolben *A* allmälig über einer kleinen Flamme bis zum Sieden, wobei gewöhnlich ein nochmaliges stärkeres Entweichen von Kohlensäure eintritt, und setzt dieses Erwärmen so lange fort als in *B* noch Gasblasen entweichen. Dann entfernt man den Verschluss auf dem Rohre *b*, verbindet das Ende dieses Rohres durch einen Kautschukschlauch mit einem Chlorcalciumrohre oder einem U-Rohre, gefüllt mit Bimssteinstücken, die mit concentrirter Schwefelsäure getränkt sind, und entfernt die Flamme unter *A*. In Folge der beginnenden Abkühlung tritt sofort getrocknete Luft durch *b* nach *A* ein; während dieser Zeit schliesst man zweckmässig das Rohr *d* durch ein Kautschukröhrchen mit Stopfen, saugt schliesslich, wenn die Abkühlung beendet ist und keine Luftblasen mehr in *A* aufsteigen, kurze Zeit an *d*, um alle im Apparate etwa noch vorhandene Kohlensäure zu entfernen, steckt auf das Rohr *b* wieder den bei dem Beginne des Versuchs benutzten Verschluss und wägt.

Auch bei Untersuchung kalkspathhaltiger Eisenerze erhielt ich durch diese Methode befriedigendere Resultate als durch Anwendung von Salzsäure zur Zersetzung in einem entsprechend geänderten Apparate [1]).

Zuschläge. Die Zuschläge bestehen in den meisten Fällen aus calcium- oder magnesiumhaltigen Gesteinen, also Kalkstein oder Dolomit. Da der Werth derselben als Zuschlagsmaterial theils von ihrem Gehalte an Calcium beziehentlich Magnesium, im umgekehrten Verhältnisse aber auch von dem Gehalte an nachtheiligen Beimengungen (Phosphorsäure, Schwefel) abhängig ist, so wird vorzugsweise auf diese Körper geprüft; ausserdem ist der Gehalt an Kieselsäure (durch welchen eine gewisse Menge des Calciums gebunden und seiner Bestimmung entzogen wird), Aluminium

---

[1]) Ueber andere Apparate und Methoden zur Kohlensäurebestimmung vergl. Fresenius, Quantitative Analyse, 6. Aufl., Bd. 1, S. 444; über directe Bestimmung ebenda S. 449; ferner Rose-Finkener, Handbuch der analytischen Chemie, 6. Aufl., Bd. 2, S. 783.

und Eisen beachtenswerth; auch Mangan findet sich nicht selten und kann die Verwendbarkeit des Materials beeinflussen. Seltener werden Gesteine als Zuschläge benutzt, welche den Thonerde- und Kieselsäuregehalt der gattirten Erze anreichern sollen; hierher gehören Thonschiefer, Granit, Gabbro u. a.

Die Untersuchung der Zuschläge lässt sich im Wesentlichen nach denselben Methoden ausführen, welche für die Erzuntersuchungen mitgetheilt wurden. Ist der Mangangehalt so unbedeutend, dass er vernachlässigt werden kann, so fällt man Eisen und Aluminium am bequemsten durch Erhitzen der mit Ammoniak bis zur Neutralisation oder schwach alkalischen Reaction versetzten Lösung; dann ohne Weiteres Calcium und Magnesium in bekannter Weise.

Den erhaltenen Niederschlag von Calciumoxalat kann man, wie oben beschrieben wurde, entweder durch Maassanalyse mit Chamäleon bestimmen oder trocknen, ganz gelinde glühen und als Calciumcarbonat wägen. Schwefel und Phosphorsäure werden genau wie bei den Erzuntersuchungen bestimmt.

Betrieb und Erzeugniss. Für den Verlauf des Betriebes der zahlreichen Eisenhüttenöfen und Apparate bildet neben den äusseren, von der Beschaffenheit des betreffenden Processes abhängigen Kennzeichen die Zusammensetzung der Erzeugnisse ein wichtiges Erkennungsmerkmal. Zu diesen Erzeugnissen aber gehören neben dem gewonnenen Eisen in seinen mannigfachen Vorkommnissen vornehmlich die Schlacken und die aus den Oefen entweichenden Gase.

Eisen (Roh- und schmiedbares Eisen). *Probenehmen und Zerkleinerung.* Graues Roheisen und die meisten Sorten schmiedbaren Eisens lassen sich mit Hülfe einer harten englischen Feile zerkleinern. Man trage Sorge dass die Feile frei von Glühspan sei, welcher abspringen und sich mit dem Eisen mischen könnte, spanne das zu prüfende Eisenstück in einen zuvor sorgfältig abgewischten Schraubstock und sammle die entstehenden Feilspäne auf einem untergelegten Bogen weissen Papiers. Weisses Roheisen dagegen widersteht einer solchen Behandlung; man zerstösst dasselbe am geeignetsten in einem ausgedrehten grösseren Mörser aus hartem Gussstahl mit eben solcher kräftig geformter Keule, welcher in keinem Eisenhütten-Laboratorium fehlen sollte. Bei dem Probenehmen ist jedoch zu beachten, dass viele Eisensorten an verschiedenen Stellen ihres Querschnittes ungleich zusammengesetzt sind; graues Roheisen pflegt an rasch erkalteten Stellen (am Umfange) kohlenstoffreicher, an langsam erkalteten (nach der Mitte zu) siliciumreicher, schmiedbares Eisen am Umfange kohlenstoffärmer als in der Mitte zu sein. Eine Probe, welche die durchschnittliche Zusammensetzung des Eisenstücks besitzen soll, darf deshalb nicht etwa von den Aussenflächen entnommen werden, sondern man muss sie möglichst gleichmässig von dem ganzen Querschnitte einer Roh-

eisensubstanz, eines Gusseisenstücks oder eines Stabes aus schmiedbarem Eisen abtrennen. Auch bei weissem Eisen empfiehlt es sich, kleinere Stücke von verschiedenen Stellen abzuschlagen und gemeinschaftlich im Mörser zu zerkleinern. Dass jeder an dem Eisenstücke etwa haftende fremde Körper, Sand und Schlackenstückchen, Glühspan etc., zuvor sorgfältig entfernt werden muss, bedarf kaum der Erwähnung.

Qualitative Prüfung. Die Körper, welche für den Werth des Handelseisens vorzugsweise Bedeutung haben und auf welche deshalb fast immer zu prüfen ist, sind: Kohlenstoff (0,05 bis 7 Proc.); Silicium (Spuren bis 10 Proc., in seltenen Fällen noch darüber), Phosphor; Schwefel; Mangan (bis zu 90 Proc. in den Ferromanganen); häufig ist eine Bestimmung des Kupfergehaltes (bis 0,5 Proc.) wünschenswerth; Kobalt, Nickel, Arsen finden sich in manchen Roheisensorten, selten sind jedoch mehr als einige Hundertstel Procente vorhanden; Chrom wird in einigen Roheisensorten und als absichtlich zugesetzter Bestandtheil des Chromstahls (bis 2 Proc.) gefunden; Wolfram im Wolframstahl bis zu 9 Proc.; alle übrigen im Eisen gefundenen Körper (Blei, Antimon, Aluminium, Calcium, Magnesium, Alkalimetalle, Stickstoff etc.) treten nur, wenn sie überhaupt vorhanden sind, in so unbedeutenden Mengen auf, dass ihre Gegenwart bei Untersuchungen der Praxis fast immer vernachlässigt werden kann.

Eine umfassende qualitative Prüfung der Eisensorten vor der quantitativen ist bei der ziemlich übereinstimmenden Zusammensetzung derselben kaum erforderlich; die oben zuerst aufgeführten fünf Körper wird man, wenn auch bisweilen nur in Spuren, in jeder Eisensorte finden können; vermuthet man Chrom, so prüft man den durch Ammoniak aus der Eisenlösung erhaltenen Niederschlag durch Schmelzen mit Soda und Salpeter u. s. w.; Kupfer lässt sich in derselben Weise wie bei der Erzuntersuchung nachweisen; Wolfram bleibt als Wolframsäure mit der Kieselsäure zurück, wenn das Eisen in Königswasser gelöst wird, und lässt sich in der für die quantitative Bestimmung beschriebenen Weise oder durch Prüfung vor dem Löthrohre (gelbe Boraxperle und blaue, bei Gegenwart von Eisen rothe Phosphorsalzperle in der Reductionsflamme) nachweisen.

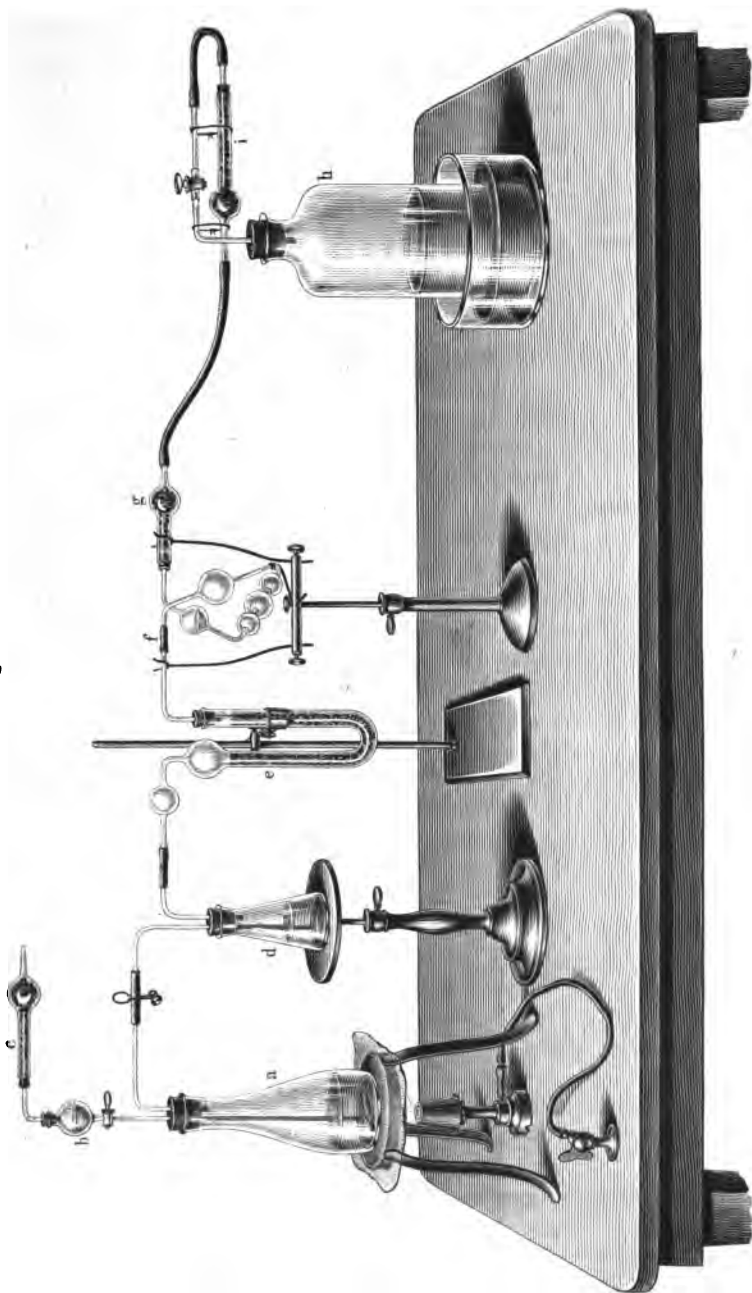
Quantitative Untersuchung. Bestimmung des Kohlenstoffs. Man unterscheidet gebundenen (amorphen) und graphitischen (selbstständig ausgeschiedenen) Kohlenstoff. In vielen Fällen kommt es nur darauf an, den Gesammtgehalt an Kohlenstoff zu erfahren; bisweilen ist es wünschenswerth, eine getrennte Bestimmung vorzunehmen.

Gesammtkohlenstoff. Man verwendet von Roheisen 1 bis 2 g, von Stahl 2 bis 3 g, von Schmiedeeisen 3 bis 5 g. Unter den zahlreichen vorgeschlagenen und angewendeten Methoden sind es hauptsächlich folgende zwei, welche für die Praxis empfohlen werden können.

Von diesen beiden Methoden erfordert die zuerst beschriebene Mc Creath-Ullgren'sche Kupferammoniumchloridmethode den einfachsten Apparat, den geringsten Aufwand an Reagentien und Feuerungsmaterial, eine weniger starke Zerkleinerung der Eisenprobe, und giebt die zuverlässigsten Resultate stets dann, wenn das Eisen durch Kupferammoniumchlorid zersetzbar ist. Letzteres ist aber mit allen gewöhnlichen Sorten Handelseisen der Fall. Die erforderliche Zeitdauer der Ausführung ist bei beiden Methoden annähernd gleich (3 bis 4 Stunden genügen auch bei der ersten Methode bei einiger Uebung für sämmtliche vorkommende Arbeiten). Daher verdient die Kupferammoniumchloridmethode für die Untersuchungen der Praxis die meiste Empfehlung; die directe Verbrennung kann unter Umständen, z. B. bei wissenschaftlichen Untersuchungen, als Controle dienen oder in den weniger häufigen Fällen erforderlich sein, wo eine Zersetzung eines metallischen Productes durch Kupferammoniumchlorid nicht gelingt, ein Fall, welcher z. B. bei Eisenchromlegirungen bisweilen vorkommt.

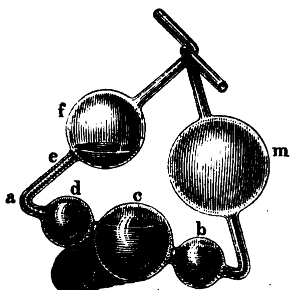
a) Kupferammoniumchloridmethode von Mc Creath und Ullgren. Man stellt sich eine Lösung dar aus 300 g käuflichem Kupferammoniumchlorid in 1 l Wasser, misst davon für jedes Gramm zur Untersuchung benutzten Eisens 50 ccm in ein Becherglas, schüttet das abgewogene Eisen hinein und rührt mit einem Glasstabe um. Es beginnt sofort die Lösung des Eisens, gewöhnlich im Anfange unter Ausscheidung von metallischem Kupfer. Man erwärmt nun ganz gelinde und setzt das Umrühren fort, bis nicht allein alles Eisen, sondern auch alles anfänglich ausgeschiedene Kupfer vollständig gelöst ist. Dieser Vorgang pflegt bei stetem Rühren nach längstens 25 Minuten beendet zu sein, der Kohlenstoff bleibt hierbei vollständig zurück. Aus einem Glasrohre von 15 mm lichter Weite, 75 mm Länge, dessen eines Ende zu einer Spitze von 4 mm innerem Durchmesser ausgezogen ist, hat man inzwischen ein Filter dargestellt, indem man die Spitze desselben zunächst mit Glasstückchen, darüber mit ausgeglühtem und in feine Fäden gezupftem Asbest oder Glaswolle lose verstopft, so dass die Flüssigkeit rasch hindurchlaufen kann, ohne feste Körper mitzunehmen. Man filtrirt, prüft das zuerst Ablaufende in einem Probirröhrchen (indem man es mit Salzsäure und Wasser bis zur völligen Durchsichtigkeit verdünnt), ob auch keine festen Bestandtheile mit durch das Filter gegangen sind, bringt dann den Niederschlag völlig aufs Filter und wäscht zunächst mit Kupferammoniumchloridlösung, dann mit Wasser so lange aus, bis das Waschwasser mit Silberlösung keine Trübung mehr zeigt. Sollte während des Filtrirens auf der Oberfläche der Lösung oder im Trichter sich ein dünnes Häutchen von braunem Eisensalz gebildet haben, so löst man dasselbe durch einen Tropfen Salzsäure auf, ehe man vollständig ausgewaschen hat. — Der Trichter sammt seinem noch feuchten Inhalte kommt nun ohne Weiteres in den in Fig. 10 abgebildeten Apparat, in welchem die Kohle in Kohlendioxyd verwandelt wird, um als solches gewogen

Fig. 10.



zu werden. *a* ist ein Kochbecher von ca. 300 ccm Inhalt, *b* ein Fülltrichter mit Glashahn, *c* ein Kugelrohr, mit Stückchen Natronhydrat oder Kalihydrat gefüllt und durch einen Kork auf der Mündung von *b* luftdicht befestigt. *d* ist eine Waschflasche von ca. 100 ccm Inhalt, deren Verbindung mit *a* durch den eingeschalteten Quetschhahn unterbrochen werden kann, zu $^1/_3$ mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt [1]); *e* ist ein Chlorcalciumrohr, *f* ein Kaliapparat mit daran befestigtem Chlorcalciumröhrchen *g*; *h* ein Aspirator einfachster Art, bestehend aus einer Flasche von ca. 8 l Inhalt mit abgesprengtem Boden, in ein niedriges Gefäss aus Holz, Glas oder Steingut gestellt und am oberen Ende mit einem in den luftdicht schliessenden Kork eingesteckten, rechtwinklig gebogenen Glasrohre mit Hahn versehen. Man füllt nach dem Oeffnen des Hahns den unteren Behälter bis etwas unterhalb des Randes mit Wasser, saugt durch das Glasrohr das Wasser in der Flasche empor und schliesst nun den Hahn. Das Kugelrohr *i*, welches durch einen Kautschukschlauch und einen umgelegten Drahtring mit dem Aspirator verbunden ist, enthält in der Kugel Stücke Natriumhydroxyd oder Kaliumhydroxyd, in dem Schenkel Chlorcalcium, um jedes Zurücktreten von Wasserdampf oder Kohlendioxyd nach dem Kaliapparate unmöglich zu machen. Zur Füllung des Kaliapparates löst man ca. 15 g Kaliumhydroxyd in 25 ccm Wasser, taucht das an der dickeren Kugel des Apparates sitzende Rohrende in die in einem kleinen Gefässe befindliche Lösung, saugt am anderen Ende, bis die drei unteren Kugeln in horizontaler Stellung fast gefüllt sind, und wischt das eingetauchte Ende mit einem zusammengedrehten Papierstreifen innen und aussen sorgfältig aus. Fig. 11 zeigt das Maass der Füllung des Apparates und zugleich diejenige Stellung, welche derselbe während des Versuchs einzunehmen hat, damit die kohlensäurehaltige Luft, welche stets durch die Kugel *m* eintreten muss, bei jedem Uebergange in eine folgende Kugel aufs Neue gezwungen ist, durch die Kalilauge hindurch ihren Weg zu nehmen. In die Kugel des kleinen Chlorcalciumrohres *g* bringt man lose ein Stückchen Baumwolle, welches ein wenig in die enge Röhre hineinragt, darauf einige Stücke Aetznatron, in das Rohr Chlorcalciumstücke, welche wieder durch einen lockeren Baumwollenpfropfen am vorderen Ende festgehalten werden, und verbindet schliesslich das Rohr durch einen trocknen Kork luftdicht mit dem aus der kleineren Kugel des Kaliapparates vorstehenden Ende desselben.

Fig. 11.

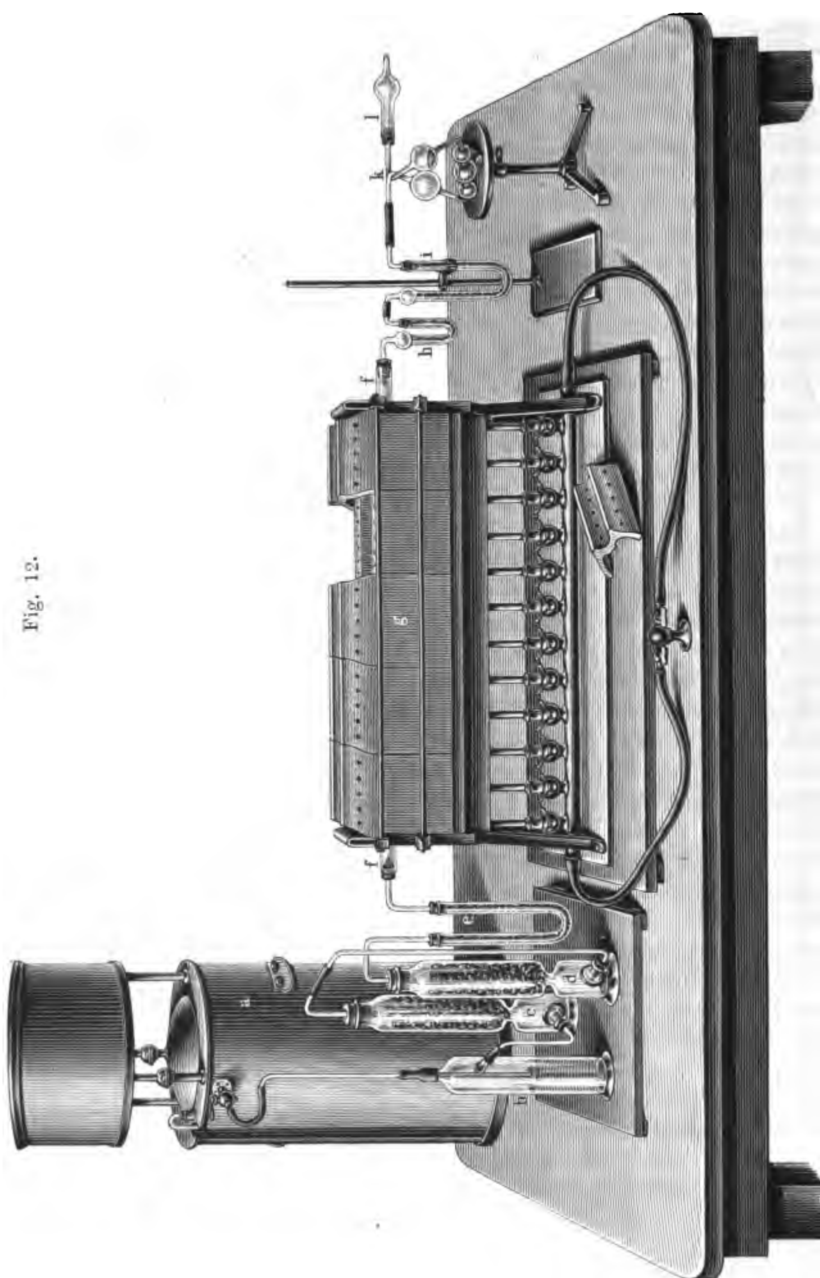


[1]) Es ist zweckmässig, zwischen dem Quetschhahn und der Flasche *a* noch ein U-Röhrchen, gefüllt mit geglühten und mit concentrirter Schwefelsäure getränkten Bimssteinstückchen anzubringen, um übersteigende Dämpfe desto sicherer zu condensiren.

Zur Ausführung des Versuchs legt man zunächst das Trichterröhrchen mit der ausgewaschenen Kohle in die Flasche *a*, schliesst dann den Hahn bei *b*, öffnet vorsichtig den Hahn des Aspirators und prüft solcherart, ob der ganze Apparat dicht schliesst, in welchem Falle weder in *d* noch in *f* Luftblasen aufsteigen dürfen, sobald nach einigen Secunden das aerostatische Gleichgewicht hergestellt ist. Man entfernt dann den Kaliapparat nebst dem Röhrchen *g*, um sie gemeinschaftlich zu wägen, und saugt inzwischen einige Liter kohlensäurefreie Luft durch den Apparat, indem man den Kautschukschlauch des Aspirators an das Rohr *e* anschliesst und den Hahn bei *b* öffnet, während *c* in seiner Lage auf dem Trichter verbleibt. Alsdann bringt man den gewogenen Kaliapparat an seine Stelle, ohne vorläufig den Aspirator wieder mit demselben zu verbinden, entfernt das Rohr *c* und lässt durch den Trichter *b* vorsichtig 10 ccm einer Chromsäurelösung, welche durch Auflösen von 30 g käuflicher Chromsäure in 100 ccm Wasser dargestellt ist, in die Flasche *a* zu dem dort befindlichen Trichterröhrchen mit dem Kohlenstoff laufen. Dann schliesst man den Hahn bei *b*, bringt 50 ccm concentrirte Schwefelsäure in den Trichter, lässt zunächst eine geringe Menge derselben durch vorsichtiges Oeffnen des Hahns zu der Chromsäurelösung treten, schüttelt um und bringt nun langsam den Rest der Schwefelsäure hinzu. Dann schliesst man den Hahn des Trichters *b* und erwärmt ganz gelinde die Flasche *a*, worauf sehr bald unter gegenseitiger Einwirkung der Chromsäure und Schwefelsäure die Sauerstoffentwickelung und Oxydation des Kohlenstoffs beginnt. Der Quetschhahn zwischen *a* und *d* ist natürlich während aller dieser Arbeiten geöffnet. Die Gasentwickelung sucht man durch Regulirung der Flamme derartig zu leiten, dass per Secunde zwei bis drei Gasblasen durch die Flasche *d* hindurchgehen. Wenn schliesslich die Gasentwickelung vollständig aufhört (was nach 1 bis $1^1/_2$ Stunden zu geschehen pflegt), erhitzt man die Flüssigkeit mehrere Minuten lang bis zum völligen Sieden, steckt dann das Rohr *c* wieder auf *b*, schliesst den Quetschhahn zwischen *a* und *d*, dreht zugleich die Flamme unter der Kochflasche *a* aus und öffnet den Hahn bei *b*. In Folge der sofort beginnenden Condensation der in *a* eingeschlossenen Dämpfe füllt sich die Flasche *a* allmälig mit Luft, welche durch *c* hindurchstreicht; inzwischen legt man den Aspirator wieder vor *g*, öffnet, wenn *a* abgekühlt ist und keine Luft mehr eintritt, den Quetschhahn sowie den Hahn des Aspirators und saugt nun noch etwa 4 l Luft durch den Apparat hindurch. Alsdann wird der Kaliapparat abgenommen und gewogen. 100 Theile Kohlendioxyd enthalten 27,2727 .. Thle. Kohlenstoff (1 Thl. $CO_2 = {}^3/_{11}$ C).

b) Directe Verbrennungsmethode. Dieselbe beruht auf der Verbrennung des Eisens nebst Kohlenstoff im Sauerstoffstrome und Auffangen der entweichenden Kohlensäure in dem schon beschriebenen Kaliapparate. Fig. 12 (a. f. S.) stellt den dazu erforderlichen Apparat dar. Man bedient sich einer etwa 65 cm langen, 15 bis 20 mm weiten Verbrennungsröhre *f* aus Porcellan oder schwer schmelzbarem Glase, an beiden Enden mit

Fig. 12.



einem luftdicht schliessenden Korke oder Kautschukstöpsel mit eingestecktem Glasrohre geschlossen. Dasselbe ruht in dem Verbrennungsofen *g* in einer Eisenrinnne und ragt an beiden Enden um einige Centimeter aus dem Ofen heraus; statt des abgebildeten Gasofens kann in Laboratorien, wo Leuchtgas nicht oder in nicht genügender Menge zur Verwendung steht, ein mit Holzkohlen geheizter länglicher Eisenkasten (unter der Benennung Liebig'scher Verbrennungsofen käuflich) benutzt werden. In allen Fällen muss die Feuerung derartig eingerichtet sein, dass der Inhalt des Rohres zu heller Rothgluth erhitzt werden kann, weshalb man bei Legung der Gasröhren für den Verbrennungsofen den Durchmesser hinlänglich weit zu nehmen hat, so dass alle Brenner den genügenden Gasdruck erhalten. In das Verbrennungsrohr wird zunächst an der dem Kaliapparate zugekehrten Seite ein lockerer Pfropfen aus geglühtem Asbest so weit eingeschoben, dass er sich ungefähr da befindet, wo der Ofen zu Ende ist. Dahinter kommt eine Lage ausgeglühten grobkörnigen Kupferoxyds[1]), welches ungefähr $^2/_3$ der Rohrlänge innerhalb des Ofens einnimmt, dann wieder ein Asbestpfropfen und hinter demselben ein längliches Porcellan- oder Platinschiffchen mit der sehr fein zerkleinten und flach ausgebreiteten Eisenprobe. In der Abbildung ist ferner *a* ein mit Sauerstoffgas gefüllter Gasometer, *b* eine Waschflasche mit concentrirter Kalilauge, *c* enthält Stücke geglühten Bimssteins mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet, *d* Kaliumhydroxyd in Stücken, *e* Chlorcalcium; das kleine Rohr *h* an der rechten Seite des Ofens enthält Glasperlen, die mit ca. 20 Tropfen gesättigter Chromsäurelösung befeuchtet sind (zur Oxydation von etwa entwickeltem schwefligsaurem Gas); *i* ist ein Chlorcalciumrohr, *k* und *l* ist der Kaliapparat nebst zugehörigem Chlorcalciumröhrchen, in genau derselben Weise vorgerichtet, als es bei der vorigen Methode beschrieben wurde. Man prüft den zusammengestellten Apparat auf seine Dichtigkeit, indem man das Ende von *l* durch ein Stückchen Kautschukrohr mit eingestecktem Glasstäbchen schliesst und den Gasometerhahn öffnet, worauf nach wenigen Secunden in der Waschflasche *b* alles Aufsteigen von Gasblasen von selbst aufhören muss, entfernt dann den Kaliapparat, um ihn zu wägen und füllt nun zunächst den Apparat mit kohlensäurefreier Luft, indem man den Sauerstoffgasometer ausschaltet und entweder einen mit Luft gefüllten Gasometer an dessen Stelle setzt oder mit Hülfe eines am anderen Ende des Apparates vorgelegten Aspirators die Luft hindurchsaugt. Dann legt man den Kaliapparat wieder vor, prüft nochmals auf dichten Verschluss und beginnt nun ganz allmälig das Kupferoxyd zur Rothgluth zu erhitzen, indem man zunächst an dem in der Abbildung rechts befindlichen Ende des Ofens beginnt und mit

[1]) Das käufliche Kupferoxyd enthält fast immer noch Säuren, welche beim Glühen entweichen, und muss deshalb in einem Rohre unter Hindurchleiten von Luft so lange geglüht werden, bis feuchtes Lackmuspapier nicht mehr durch das entweichende Gas geröthet wird.

der Erhitzung gegen das Schiffchen zu vorrückt. Während dieser Zeit lässt man ununterbrochen einen langsamen Luftstrom durch den Apparat hindurchziehen. Wenn das Kupferoxyd sich in Gluth befindet, wird auch das Schiffchen mit seinem Inhalte zum Glühen erhitzt und der Luftstrom derartig verstärkt, dass per Secunde etwa zwei Blasen durch die Waschflasche *b* hindurchgehen. Nachdem das Eisen etwa $^1/_2$ Stunde im Luftstrome geglüht hat, legt man den Sauerstoffgasometer vor und leitet nun statt der atmosphärischen Luft noch etwa zwei Stunden lang Sauerstoff hindurch (bei zu frühzeitiger Anwendung des Sauerstoffs sintert das Eisen an der Oberfläche zusammen und erschwert das Eindringen des Sauerstoffs). Alsdann verdrängt man wieder das im Apparate befindliche Sauerstoffgas nebst dem noch zurückgebliebenen Kohlendioxyd durch atmosphärische Luft, lässt dabei langsam durch allmäliges Auslöschen der Flamme erkalten, entfernt den Kaliapparat und wägt. Das im Schiffchen zurückgebliebene oxydirte Eisen prüft man durch Behandeln in einem Reagirgläschen mit verdünnter Salzsäure darauf, ob die Oxydation vollständig war (Gasentwickelung bei unvollständiger Verbrennung, Geruch nach Kohlenwasserstoffgas).

Die meisten übrigen Methoden der Kohlenstoffbestimmung beruhen ebenfalls auf Zersetzung des Eisens durch andere Lösungsmittel und Verbrennung des zurückbleibenden Kohlenstoffs, geben aber, da fast immer Spuren von Kohlenwasserstoff entweichen, nach des Ref. Versuchen nicht so genaue Resultate oder sind doch umständlicher als die Zerlegung mit Kupferammoniumchlorid. Hierher gehören: Zerlegung durch galvanischen Strom in verdünnter Salzsäure nach Weyl (Fresenius, Quant. Analyse, 5. Aufl., S. 818; Zeitschr. f. analyt. Chemie 1. 112. 250); Zerlegung durch trocknes Chlorgas und Verflüchtigung des Eisenchlorids durch Erwärmen; Zerlegung durch Quecksilberchlorid nach Boussignault (Dingler's polyt. Journal 197. 25) u. a.

Graphit. Man löst von grauem Roheisen 1 bis 2 g, von halbirtem 2 bis 3 g, von weissem Eisen oder Stahl 4 bis 5 g in verdünnter Salzsäure unter Erhitzung bis zum Sieden auf, sammelt nach vollständig beendeter Lösung den Rückstand auf einem Asbestfilter, wie es für die Bestimmung des Gesammtkohlenstoffs durch die Kupferammoniumchloridmethode benutzt wird, wäscht zunächst mit heissem Wasser so lange aus, bis das Filtrat mit Silberlösung nicht mehr opalisirt, dann mit verdünnter Kalilauge vier- bis fünfmal oder nöthigenfalls so lange, bis das Filtrat völlig farblos ist, hierauf mit Alkohol, bis die Kalilauge verdrängt ist (Prüfung auf Platinblech), schliesslich einige Male mit Aether. Man verdrängt nun entweder den zurückbleibenden Aether mit Wasser und bestimmt den Graphit durch Oxydation in dem McCreath-Ullgren'schen Apparate, oder man trocknet bis zur vollständigen Verflüchtigung des Aethers und verbrennt direct im Sauerstoffstrome.

Gebundener Kohlenstoff. Wenn der Gesammtkohlenstoff und der Graphit bestimmt sind, so giebt die Differenz aus beiden den Gehalt an gebundenem Kohlenstoff.

Colorimetrische Probe. Eine directe Bestimmung, vorzugsweise geeignet zur Untersuchung graphitarmer Eisensorten mit einem Kohlenstoffgehalte von 0,3 bis 2 Proc. — also insbesondere des Stahls — wird durch die Eggertz'sche oder colorimetrische Kohlenstoffprobe [1]) ermöglicht.

Diese Probe giebt, wenn sie nach Vorschrift durchgeführt wird, gute Resultate und ist deshalb in Rücksicht auf die Einfachheit der erforderlichen Apparate besonders für solche Eisen- oder Stahlwerke geeignet, wo als Controle für den Betrieb häufig wiederkehrende Kohlenstoffbestimmungen durch einen in chemischen Arbeiten weniger Geübten anzustellen sind.

Das Verfahren beruht auf der Thatsache, dass bei der Behandlung eines Kohlenstoffeisens mit Salpetersäure unter gewissen Vorsichtsmaassregeln aller gebundene Kohlenstoff aufgelöst wird und der Lösung eine Färbung ertheilt, deren Intensität mit der Menge des gelösten Kohlenstoffs in geradem Verhältnisse steht, so dass also bei zwei Lösungen, deren Farbenton genau übereinstimmt, die Kohlenstoffgehalte sich genau wie die Volumina dieser Lösungen verhalten. Zur Ausführung der Untersuchungen sind erforderlich: 1) zwei gewöhnliche Reagircylinder circa 100 mm lang und 10 mm weit; 2) zwei Glascylinder mit Fuss, ca. 12 mm im Lichten weit, 275 mm hoch, von unten anfangend in $^{1}/_{10}$ ccm getheilt und im Ganzen 30 ccm enthaltend. Es ist von Wichtigkeit, dass sowohl der innere Durchmesser als die Wandstärke beider Cylinder genau übereinstimmen; 3) ein Stahl, in Folgendem als „Normalstahl" bezeichnet, dessen gebundener Kohlenstoffgehalt genau bekannt ist; am besten geeignet ist eine Stahlsorte mit 0,9 bis 1,1 Proc. gebundenem Kohlenstoff. — Man wägt sowohl von dem Normalstahle (von welchem man sich eine hinreichende Menge Feilspäne in einem gut verschlossenen Gläschen stets vorräthig hält) als dem zu untersuchenden Eisen genau 0,1 g ab, bringt jede der beiden Proben in einen der beiden Reagircylinder, bezeichnet dieselben mit einem Papierstreifchen oder sonst in geeigneter Weise, um Verwechselungen zu vermeiden, und setzt einige Tropfen chlorfreier Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht hinzu. Sobald das hierdurch hervorgerufene Aufschäumen vorüber ist, wiederholt man den tropfenweisen Säurezusatz so lange, bis auf erneuten Zusatz kein Aufschäumen mehr eintritt, was nach Zusatz von $^{1}/_{4}$ bis $^{1}/_{2}$ ccm der Fall zu sein pflegt. Nun stellt man beide Reagirgläschen an einem vor den directen Sonnenstrahlen geschützten Orte in einen Porcellantiegel oder in ein Becherglas von 70 bis 80 mm Höhe, mit Wasser gefüllt, in welches neben den Reagir-

---

[1]) Eggertz a. a. O. S. 96.

gläschen ein Thermometer eingetaucht ist und welches auf einer Temperatur von 80° C. erhalten wird. In kurzen Zeitabschnitten setzt man nun zu beiden Proben nach und nach wiederum kleine Säuremengen, wobei die in der Flüssigkeit anfänglich schwimmenden dunkeln Flocken sich allmälig unter Gasentwickelung lösen. Je kohlenstoffreicher der Stahl ist, desto mehr Säure ist zur Lösung erforderlich und für den Ausfall der Probe ist es sogar von Wichtigkeit, dass der thatsächliche Säureverbrauch dem Kohlenstoffgehalte annähernd proportional sei, man also für kohlenstoffarme Eisensorten nicht mehr Säure anwende als eben für die Lösung nothwendig ist. Die Lösung pflegt 2 bis 3 Stunden Zeit zu beanspruchen; die zuletzt etwa noch vorhandenen schwarzen in der Flüssigkeit schwimmenden dunkelen Punkte rühren von Graphit her. Man schüttelt und prüft genau, indem man die Lösung gegen das Licht hält, ob keine Gasbläschen mehr aufsteigen. Hat man sich solcherart von der vollständigen Beendigung der Lösung überzeugt, so kühlt man durch Eintauchen in kaltes Wasser rasch ab, giesst zunächst die Lösung des Normalstahls in einen der beiden graduirten Cylinder, spült das Reagirgläschen mit der Spritzflasche aus und verdünnt nun mit destillirtem Wasser die Flüssigkeit auf so viele Cubikcentimeter als der Normalstahl Zehntelprocente gebundenen Kohlenstoff enthält; also würde man z. B. bei einem Normalstahle mit 1,1 Proc. C auf 11 ccm, bei einem solchen mit 1 Proc. C auf 10 ccm, bei einem solchen mit 0,9 Proc. C auf 9 ccm verdünnen. Durch behutsames Schwenken bewirkt man die gleichförmige Mischung der Flüssigkeit, giesst dann die in dem zweiten Reagirgläschen enthaltene Lösung des zu untersuchenden Eisens in den zweiten Cylinder, stellt beide Cylinder neben einander auf einen Bogen weisses Papier gegen das einfallende Licht und verdünnt nun auch die zweite Probe behutsam so lange mit Wasser, bis eine durchaus gleiche Farbenintensität beider Lösungen erreicht ist. Das untersuchte Eisen enthält alsdann ebenso viele Zehntelprocente gebundenen Kohlenstoff, als die Lösung Cubikcentimeter enthält (wenn z. B., um die übereinstimmende Farbenintensität zu erreichen, die Lösung auf 8,3 ccm verdünnt werden musste, so beträgt der Kohlenstoffgehalt 0,83 Proc.).

Bei Untersuchung von weissem Roheisen verwendet man in Rücksicht auf den reichlicheren Kohlenstoffgehalt nur die Hälfte Material (0,05 g) zur Untersuchung und verdoppelt dann die Anzahl der erhaltenen Cubikcentimeter; andererseits, da 0,1 g Eisen immerhin 1,5 ccm Salpetersäure zur Lösung bedarf, so folgt, dass weniger als 0,15 Proc. Kohlenstoff sich mit der in beschriebener Weise hergestellten Normallösung nicht bestimmen lassen. Dagegen gelingt diese Bestimmung, wenn man die Normallösung auf das doppelte oder dreifache Volumen verdünnt und später die Cubikcentimeter der Probelösung mit dem betreffenden Verdünnungsfactor dividirt. Eine solche Verdünnung empfiehlt sich überhaupt bei allen Eisensorten mit weniger als 0,5 Proc. Kohle in Rücksicht auf den Umstand, dass ein allzu hoher Eisengehalt leicht

der Lösung eine grünliche Färbung giebt und dadurch die Bestimmung erschwert.

Eine Aufbewahrung der hergestellten Normallösung zur Benutzung für spätere Untersuchungen ist nicht thunlich, da die Lösung bald ihre Farbenintensität verändert; auch die Herstellung einer entsprechend gefärbten Normallösung aus anderen Substanzen (gebranntem Zucker, Kaffeeextract etc.) hat bis jetzt keinen befriedigenden Erfolg gegeben, da auch diese bei längerem Stehen ihre Farbe verändern; die zuverlässigste Methode bleibt deshalb, von dem einmal erprobten Normalstahle für jede Untersuchung eine neue Probe zu lösen, zumal da die aufzuwendende Mühe sich kaum erheblich dadurch vermehrt.

Bestimmung des Siliciums. Man löst von grauem Roheisen 1 bis 2 g, von weissem Roheisen oder schmiedbarem Eisen 3 bis 4 g in Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht derartig auf, dass man zuerst die Säure (auf 1 g Eisen 12 bis 15 ccm) in ein geräumiges Becherglas oder einen Kolben giesst, dann die gepulverte Eisenprobe in kleinen Portionen in das schräg gestellte Glas unter Umschütteln einbringt und nicht eher frisches Eisen nachschüttet, als bis die bald eintretende, oft sehr stürmische Gasentwickelung nachgelassen hat. Erhitzt sich die Flüssigkeit sehr stark, so empfiehlt es sich, sie durch Einstellen in eine Schale mit Wasser zu kühlen. Wenn die Lösung solcherart bewerkstelligt ist, dampft man im Wasser- oder Sandbade zur völligen Trockne. — Enthält das Eisen grosse Mengen gebundenen Kohlenstoffs (weisses Roheisen) und soll die Eisenlösung noch zu anderen Bestimmungen (z. B. des Mangan- oder Phosphorgehalts) benutzt werden, so kann es zweckmässig sein, zur Entfernung des Kohlenstoffs den Rückstand im Porcellantiegel (welcher in diesem Falle zum Eindampfen benutzt wurde) zu dunkler Rothgluth zu erhitzen, ohne dass jedoch dieses Verfahren unbedingt nothwendig wäre. In beiden Fällen setzt man zu dem in der Schale oder dem Tiegel befindlichen Rückstande, nachdem er erkaltet ist, concentrirte Salzsäure (auf 1 g gelöstes Eisen ca. 6 ccm); soll die Lösung zur Phosphorbestimmung dienen, so verwendet man Salpetersäure; war der Rückstand geglüht, so nimmt man die doppelte Menge Säure oder für die Phosphorbestimmung 6 ccm Salzsäure und 4 ccm Salpetersäure, und entfernt einen grossen Ueberschuss später durch Abdampfen. Wenn bei gelindem Erwärmen alles vorhandene Eisenoxyd gelöst ist, so verdünnt man mit der gleichen Menge Wasser, erwärmt noch einige Zeit im Wasserbade, filtrirt durch ein nicht zu grosses Filter und wäscht mit kaltem Wasser aus. Das Filtrat stellt man, sofern es noch zu anderen Untersuchungen benutzt werden soll, bei Seite, das Filter wird getrocknet und dann sammt seinem Inhalte in einem Platintiegel bis zur möglichst vollständigen Verbrennung aller Kohle geglüht. Den Rückstand mischt man im Tiegel mit der fünffachen Menge Natriumkaliumcarbonat unter Zusatz von wenig Salpeter, erhitzt allmälig, zuletzt stark, bis die Gasentwickelung völlig aufgehört hat, lässt erkalten, weicht die Schmelze in Wasser auf, dampft, nachdem man im Becherglase Salzsäure bis zur stark sauren Reaction hinzugefügt hat, zur Trockne ein, befeuchtet den Rückstand mit concentrirter Salzsäure, löst

in Wasser und filtrirt die zurückbleibende Kieselsäure ab. Das ablaufende Filtrat pflegt noch Eisen und Mangan zu enthalten und kommt deshalb, falls diese Metalle bestimmt werden sollen, zu der schon vorhandenen Lösung; soll dagegen die letztere für die Phosphorbestimmung dienen, so ist es vorzuziehen, sie nicht durch Hinzufügung des frischen Filtrats zu verdünnen, sondern, falls man noch Spuren von Phosphorsäure in diesem vermuthen sollte, dieselbe durch Zusatz von Ammoniak zu dem eisenoxydhaltigen (nach Befinden mit einem Tropfen Eisenchlorid versetzten) Filtrate als Eisenphosphat auszufällen, den Niederschlag in einigen Tropfen Salpetersäure zu lösen und dann erst mit der übrigen Lösung zu vereinigen.

Die erhaltene Kieselsäure wird in bekannter Weise geglüht und gewogen; sie enthält 46,73 Proc. Si.

Einige Eisensorten, besonders Puddel- und Frischfeuereisen, enthalten mechanisch eingemengte Schlacke und der in beschriebener Weise bestimmte Siliciumgehalt fällt demnach um so viel zu hoch aus als der in der Schlacke enthaltenen Kieselsäure entsprechen würde. Je weniger verarbeitet, „raffinirt“, das Eisen ist, desto mehr Schlacke enthält es; indessen wird die dadurch veranlasste Ungenauigkeit in der Bestimmung des Siliciumgehaltes kaum jemals so erheblich sein, um bei Werthbestimmungen von Eisensorten Berücksichtigung zu verdienen. Um jedoch in Ausnahmefällen eine gesonderte Bestimmung auszuführen, behandelt Eggertz[1]) das zu untersuchende, fein gepulverte Eisen mit der 15fachen Menge Jod und ebenso viel Wasser in einem Becherglase, welches durch Eiswasser gekühlt ist, bis zur Zersetzung des Eisens, verdünnt mit Wasser, filtrirt, wäscht den Rückstand im Glase mit ganz verdünntet Salzsäure, dann auf dem Filter mit Wasser rein aus, spritzt ihn vom Filter in einen Platintiegel, setzt concentrirte Sodalösung zu, erhitzt mit derselben eine Stunde lang im kochenden Wasserbade, giesst dann die klare Lösung durch ein Filter und kocht den Rückstand mit verdünnter Sodalösung (1 ccm concentrirte Lösung mit 2 ccm Wasser) abermals eine Stunde, wobei alle vom Siliciumgehalte des Eisens stammende Kieselsäure gelöst und in bekannter Weise bestimmt wird. Im Rückstande bleibt neben dem Kohlenstoff die Schlacke, welche nach Verbrennung der Kohle aufgeschlossen und untersucht werden kann. Nach Beobachtungen des Ref. gelingt es jedoch nicht immer, Siliciumeisen oder Siliciummangan anders als durch Schmelzen mit Soda und Salpeter zu zersetzen; in diesem Falle giebt also die Schlackenbestimmung nach Eggertz' Methode zu hohe, die Siliciumbestimmung zu niedrige Resultate.

Bestimmung des Phosphors. Man vereinigt dieselbe zweckmässig mit der Siliciumbestimmung, verwendet demnach 1 bis 4 g Eisen und stellt die Lösung, genau wie bei der Siliciumbestimmung beschrieben wurde, her. Die von der Kieselsäure u. s. w. abfiltrirte Flüssigkeit nebst Waschwasser wird durch Eindampfen so weit eingeengt, dass 1 g gelösten Eisens in höchstens 20 ccm Flüssigkeit enthalten sind, dann wird die Phosphorsäure entweder 1. durch die Kaliummolybdatmethode nach Korschelt (S. 37); oder 2. durch die Ammoniummolybdat-Magnesiummethode nach Sonnenschein (S. 35); oder 3. durch die Ammoniummolybdat-

---

[1]) Op. cit. S. 103.

methode mit directer Wägung nach Finkener (S. 36) bestimmt. Die Korschelt'sche Methode ist bei Eisensorten, welche nicht weniger als 0,5 und nicht mehr als 1,75 Proc. P enthalten, anwendbar, falls eine annähernde Bestimmung ausreicht, jedoch empfiehlt es sich, bei dieser Methode nicht mehr als 1 g Eisen zur Untersuchung zu verwenden und mithin, falls ein geringer Siliciumgehalt die Auflösung grösserer Eisenmengen räthlich erscheinen liess, einen aliquoten Theil der gesammten erhaltenen und auf ein bestimmtes Volumen gebrachten Lösung mit Hülfe der Pipette herauszuheben und für die Phosphorbestimmung zu benutzen; die Sonnenschein'sche Methode ist bei reichlichem Phosphorgehalte die geeignetste und zuverlässigste; die Finkener'sche dagegen aus den oben erörterten Gründen bei kleinem Phosphorgehalte vorzuziehen.

Bestimmung des Schwefels. *Uebersicht.* Für dieselbe sollen im Folgenden drei Methoden beschrieben werden. Die einfachste derselben, Eggertz'sche Schwefelprobe benannt, verliert um so mehr an Zuverlässigkeit, je höher der Schwefelgehalt des zu untersuchenden Eisens steigt. Nun enthält aber nur die geringere Zahl Eisensorten mehr als 0,05 bis 0,06 Proc. Schwefel; für schmiedbares Eisen ist bekanntlich schon ein Gehalt von 0,04 Proc. die Grenze, über welche hinaus das Eisen unbrauchbar wird. Diese Grenze aber lässt sich durch die Eggertz'sche Probe mit Zuverlässigkeit nachweisen und überdies pflegt es in der Praxis weniger darauf anzukommen, den Schwefelgehalt auf tausendstel Procente genau zu bestimmen, als vielmehr einfach zu prüfen, ob derselbe nicht ein gewisses Maass übersteigt. Hierfür ist die Eggertz'sche Probe wegen ihrer Einfachheit und Raschheit — die ganze Untersuchung incl. des Abwägens beansprucht kaum mehr als 20 Minuten — ausserordentlich gut geeignet und verdient alle Beachtung der Praktiker; auch ist sie als Vorprüfung vor einer genaueren Bestimmung empfehlenswerth, um dem gefundenen Schwefelgehalte entsprechend für die letztere eine grössere oder geringere Menge Material zu verwenden. Das als Brommethode bezeichnete Verfahren giebt sehr genaue Resultate, erfordert aber die Aufstellung eines grösseren Apparats und eignet sich deshalb vorzugsweise für wissenschaftliche Untersuchungen; ein drittes Verfahren, als Eisenchloridmethode bezeichnet, eignet sich hauptsächlich für genauere Bestimmungen in ganz kleinen Laboratorien, wo man die Aufstellung eines Apparats gern vermeidet, erfordert aber längere Zeit als die Brommethode und giebt leicht etwas zu hohe Resultate, insofern hier die gebildete Schwefelsäure aus einer alkalireichen Lösung gefällt werden muss, wobei bekanntlich leicht eine gewisse Menge Alkalien mit niederfällt.

a. *Schwefelprobe nach Eggertz* [1]). Dieselbe beruht auf der Färbung eines Silberblechs durch den beim Zersetzen von Schwefeleisen sich entwickelnden Schwefelwasserstoff. Erforderlich sind:

---

[1]) a. a. O. S. 79.

1. Ein Silberblech, ca. 15 mm lang, 6 mm breit, 1 mm stark, aus einer Legirung von 75 Thln. Silber mit 25 Thln. Kupfer bestehend (reines Silber giebt bei Einwirkung des Schwefelwasserstoffs weniger scharfe Färbungen und ist deshalb nicht zu gebrauchen), in der Nähe des Randes an der einen schmalen Seite mit einem kleinen Loche versehen, um es an einem Drahte in senkrechter Lage aufhängen zu können. Die norddeutschen, vor 1857 geprägten Thaler, von denen augenblicklich noch viele im Umlaufe sind, besitzen die vorgeschriebene Zusammensetzung und lassen sich ohne Schwierigkeit zu Blech auswalzen. Nothwendig ist jedoch eine durchaus gleichmässige Mischung der Legirung, die auch bei Münzen nicht immer gefunden wird. Man kann sich von derselben überzeugen, wenn man Stücke des Blechs einer schwefelwasserstoffhaltigen Atmosphäre aussetzt oder über dem geöffneten Halse einer Flasche hin und her führt. Ist die Mischung ungleichartig, so erscheint die Reaction an den kupferreicheren Stellen stärker, an den silberreicheren schwächer; dadurch wird aber die quantitative Schätzung sehr erschwert. Das Blech muss vor dem Gebrauche auf das Sorgfältigste geputzt werden, ohne mit den Fingern berührt zu werden oder gar mit Fett in Berührung zu kommen. Man bedient sich eines mit weichem Leder überzogenen und mit feinem Sandsteinpulver bestreuten Streichriemens, auf welchem das mit aufgelegtem Papier oder einer geeignet geformten kleinen Zange erfasste Blech hin und her geführt wird, bis es ganz blank erscheint; man reinigt es dann mit Filtrirpapier von anhaftendem Schleifmateriale.

2. Ein Draht aus Feinsilber oder Platin, ca. $1/2$ mm stark, 40 mm lang, zum Aufhängen des Silberblechs dienend und deshalb S-förmig gebogen.

3. Eine Flasche aus Glas, cylinderförmig, mit kurzem, etwas verengtem Halse, im Lichten ca. 23 mm weit, 120 mm bis an den Hals hoch, Halsöffnung 15 mm weit. Der Hals wird durch einen gut passenden Kork verschlossen, an dessen unterer Seite in der Mitte eine kleine Oese aus Silber- oder Platindraht befestigt ist, um den zum Aufhängen des Blechs dienenden Draht einhängen zu können.

4. Schwefelsäure von 1,23 specif. Gewicht. Man erhält dieselbe durch Vermischen von 27 ccm englischer Schwefelsäure mit 100 ccm Wasser und hebt sie in einem gut verschlossenen Glase zum Gebrauche auf.

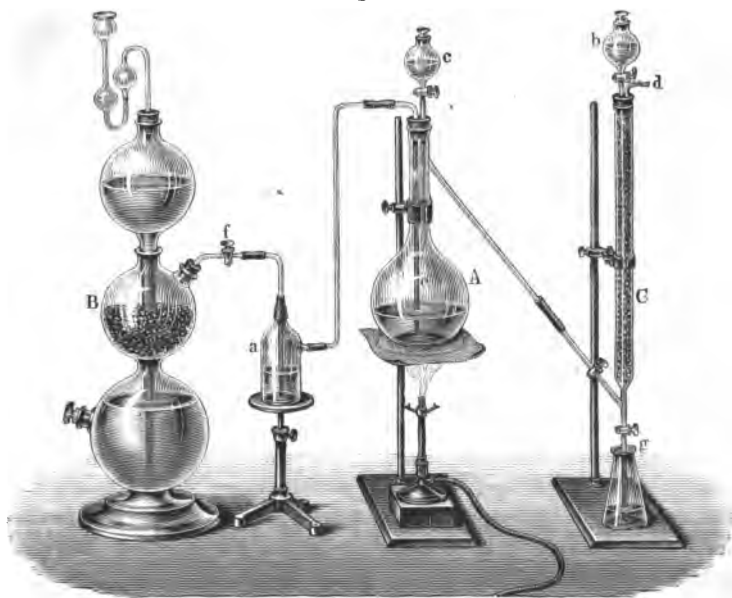
Von dem zu untersuchenden, fein zerkleinerten Eisen wägt man 0,1 g ab, bringt dasselbe auf den Boden der Flasche, giebt 1,5 g oder 1,3 ccm Schwefelsäure von der angegebenen Concentration hinzu und stöpselt nun rasch die Flasche mit dem bereit gehaltenen Korke zu, an welchem man zuvor das Silberblech mit dem Drahte derartig befestigt hat, dass es diametral in der Flasche hängt und sein oberer Rand sich 8 bis 10 mm unterhalb des Korks befindet. Man schüttelt vorsichtig um und überlässt das Silber 15 Minuten lang während ruhigen Stehens in gewöhnlicher Zimmertemperatur der Einwirkung des sich entwickelnden Gases;

dann nimmt man es heraus und prüft die entstandene Anlauffarbe. Blieb das Blech unverändert, so war das Eisen schwefelfrei; eine lichtgelbe Färbung (heller als Messing) entspricht 0,01 Proc. S, eine messinggelbe 0,02, eine goldgelbe 0,03, eine tombakbraune 0,04, desgl. mit einem schwachen Stiche ins Blaue 0,05, desgl. mit einem stärkeren Stiche ins Blaue 0,06, desgl. mit ebensoviel Blau als Braun 0,08, eine uhrfederblaue Färbung mit noch deutlich erkennbarem Braun 0,10, desgl. mit einer Spur Braun 0,15, desgl. ohne Braun 0,20, eine bleigraue Färbung mehr als 0,20 Proc. S.

Schwefelgehalte bis zu 0,04 Proc. (tombakbraune Färbung) sind auf diese Weise scharf charakterisirt; höhere weniger deutlich. Eine genaue Stufenleiter der Farbentöne kann man erhalten, wenn man eine Anzahl Silberbleche durch Hin- und Herführen über dem Halse einer Flasche mit Schwefelammonium in entsprechender Weise anlaufen lässt und dann in einer luftdicht verstöpselten Flasche aufbewahrt.

b. *Brommethode* (nach Johnston, Classen u. A.). Man verwendet 5 bis 10 g, je nachdem die Eggertz'sche Probe einen grösseren oder geringeren Schwefelgehalt angezeigt hat und bringt die Probe in den ca. $^3/_4$ Liter haltenden Kolben *A* des in Fig. 13 abgebildeten

Fig. 13.



Apparats. *B* ist ein Gasentwickelungsapparat für Wasserstoff oder Kohlensäure, *a* eine Waschflasche mit Quecksilberchloridlösung zur Reinigung des Gases von Schwefelwasserstoff; *C* ein Glasrohr, ca. 600 mm lang, 20 mm weit, unten verengt und mit Abzweigung und zwei Glas-

hähnen versehen, von denen der in dem Zweigrohre befindliche etwas oberhalb der Horizontalebene angebracht sein muss, welche man sich durch die Uebergangsstelle aus dem stärkeren in den verengten Theil des Glasrohrs gelegt denken kann. Das Rohr *C* wird mit groben Glasperlen gefüllt. In dem Hahntrichter *b* befindet sich eine Lösung von Brom in Salzsäure, *d* ist ein Ableitungsrohr für das entweichende Gas, dessen herausragendes Ende man zweckmässiger Weise, um nicht durch die Bromdämpfe belästigt zu werden, abwärts biegt und in ein bedecktes Gläschen mit Kalilauge eintauchen lässt. Auf das Eisen in dem Kolben *A* bringt man eine kleine Menge ausgekochten Wassers, prüft dann durch Oeffnen des Hahns *f* und Schliessen des Hahns in dem Ansatzstücke des Rohrs *C*, ob der Apparat dicht ist und lässt zunächst längere Zeit Gas aus dem Entwickelungsapparate *B* durch den ganzen Apparat hindurchgehen, um die Luft vollständig zu verdrängen. Alsdann tröpfelt man aus dem Hahntrichter *b* so viel Bromlösung in das Rohr *C* (während der Hahn bei *g* geschlossen gehalten wird), dass die Glasperlen vollständig davon benetzt sind, füllt dann den Hahntrichter *c* auf dem Kolben *A* mit Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht und lässt einen Theil derselben (5 bis 10 ccm) langsam in den Kolben *A* hineinlaufen. Es beginnt alsbald die Lösung des Eisens unter Entwickelung von Gas, welches durch das Rohr *C* hindurch entweicht. Der im Eisen enthaltene Schwefel wird hierbei zunächst als Schwefelwasserstoffgas verflüchtigt, durch die Bromlösung in *C* aber zu Schwefelsäure oxydirt und als solche zurückgehalten. Das Hindurchleiten von Gas aus dem Apparate *B* kann während dieser Zeit durch einen Quetschhahn auf dem kleinen Verbindungsschlauche oberhalb *A* unterbrochen werden. Wenn die Gasentwickelung in *A* sich vermindert, lässt man wiederholt frische Säure aus *c* nachlaufen und erwärmt schliesslich, wenn hierdurch keine stärkere Entwickelung mehr eintritt, allmälig bis zum Sieden. Wird die Bromlösung in *C* entfärbt, so lässt man sie durch Oeffnen des Hahns *g* in den darunter gestellten kleinen Becherkolben ablaufen und frische Lösung aus *b* zutreten. Wenn schliesslich die Gasentwickelung in *A* vollständig aufgehört hat — ein Zeichen, dass die Lösung des Eisens beendet ist —, leitet man nochmals einige Zeit Gas aus *B* hindurch, lässt alle in *C* befindliche Bromlösung in den Becherkolben ablaufen, wäscht mit destillirtem Wasser die Glasperlen rein aus, dampft die Lösung im Wasserbade ein, bis nur die Schwefelsäure zurückgeblieben ist, verdünnt mit etwas Wasser, filtrirt die aus dem Kohlenwasserstoff entstandene und bei Verflüchtigung des Broms hinterbleibende kohlige Substanz ab und fällt in dem Filtrate die Schwefelsäure durch Baryumchlorid. Die Eisenchlorürlösung in *A* kann zur Bestimmung des Mangans u. s. w. benutzt werden.

Da man bei der beschriebenen Methode die Schwefelsäure in einer Lösung erhält, die frei ist von irgend welchen Basen oder Salzen, durch welche bekanntlich die Richtigkeit der Bestimmung leicht beeinträchtigt werden kann, so ist die Bromlösung als Oxydationsmittel anderen zu demselben Zwecke vor-

geschlagenen Substanzen in demselben Apparate (z. B. Chamäleonlösung) entschieden vorzuziehen. Statt des Rohrs *C* lässt sich im Nothfalle auch ein anderer mit Bromlösung gefüllter Absorptionsapparat (z. B. Varrentrapp'scher Stickstoffbestimmungsapparat) benutzen, doch verdient ersteres wegen der grösseren Berührungsfläche den Vorzug.

c. *Eisenchloridmethode* (nach Gintl). Man benutzt, wie bei der vorigen Bestimmung, 5 bis 10 g Eisen und behandelt dasselbe in gewöhnlicher Zimmertemperatur mit einer Lösung der 20- bis 25fachen Menge käuflichen neutralen Eisenchlorids in Wasser bis zur Zersetzung, welche nach $^1/_2$ bis 1 Stunde beendet zu sein pflegt. Das Eisen geht als Chlorür in Lösung, Schwefeleisen, Phosphoreisen, Kohlenstoff u. s. w. bleiben zurück. Man filtrirt durch ein kleines Filter, wäscht mit kaltem Wasser aus, trocknet in gelinder Wärme, mischt den vom Filter möglichst befreiten Rückstand nebst der Filterasche im Platintiegel mit der gleichen Menge Salpeter und der fünffachen Menge Natriumkaliumcarbonat, schmilzt bis zum Aufhören der Gasentwickelung, löst die Schmelze in Wasser, filtrirt von zurückbleibendem Eisenoxyd u. s. w. ab, säuert mit Salzsäure an, dampft zur Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit wenig Salzsäure, löst in Wasser und fällt, nachdem die Kieselsäure abgeschieden ist, die Schwefelsäure aus der heissen Lösung durch Baryumchlorid (vergl. S. 38).

Auch zur Phosphorbestimmung ist dieselbe Methode brauchbar, da sich der Phosphorgehalt des Eisens als Phosphorsäure neben der Schwefelsäure in Lösung befindet; dagegen nicht brauchbar ist sie zur Siliciumbestimmung, da nicht die ganze Menge des Siliciumgehalts ungelöst zurückbleibt. Auch für die Kohlenstoffbestimmung giebt sie weniger gute Resultate als die oben beschriebene Zerlegung durch Kupferammoniumchlorid.

Bestimmung des Mangans, Kupfers, Kobalts, Nickels, Arsens. Man kann hierzu entweder die bei der Siliciumbestimmung erhaltene Lösung benutzen, sofern sie nicht für die Phosphorbestimmung dienen soll, oder auch die bei der Schwefelbestimmung nach der Brommethode in der Kochflasche zurückbleibende Eisenchlorürlösung. In letzterem Falle filtrirt man, wäscht den Rückstand aus, trocknet, glüht, schmilzt mit Soda und Salpeter, scheidet die Kieselsäure wie gewöhnlich ab und fügt das von derselben ablaufende, meistens manganhaltige Filtrat zu dem schon vorhandenen. Man führt dann durch Kochen mit Salpetersäure alles Eisenchlorür in Chlorid über, prüft mit Ferridcyankalium, ob die Umwandlung beendet ist, verdünnt, sofern nicht die ganze Lösung zur Bestimmung verwendet werden soll, auf ein bestimmtes Volumen und misst einen gewissen, der zu verwendenden Eisenmenge entsprechenden Theil davon ab. Bei schmiedbarem Eisen kann man 5 g, bei grauem Roheisen und gewöhnlichem Weisseisen 1 bis 2 g, bei Spiegeleisen 0,7 bis 1 g, bei Ferromanganen 0,3 bis 0,5 g verwenden. Man trennt nun das Eisen von den übrigen Metallen entweder nach der Acetatmethode (S. 22) oder der Ammoniumcarbonatmethode (S. 25); letztere ist stets vorzuziehen, wenn Kupfer bestimmt werden soll oder sehr genaue

Bestimmungen des Mangans verlangt werden, doch versäume man in diesem Falle nicht, der Lösung eine der vorhandenen Manganmenge proportionale Menge Ammonchlorid zuzusetzen. Bei der Acetatmethode fällt man, wie oben beschrieben wurde, Mangan durch Brom; bei der Ammoniumcarbonatmethode wird zunächst, nachdem das Eisen vollständig ausgefällt ist, vorhandenes Kupfer (durch bläuliche Färbung der Lösung erkennbar) vermittelst Einleiten von Schwefelwasserstoff in die mit Salzsäure schwach angesäuerte Lösung ausgeschieden und als Kupfersulfid gewogen, dann das Mangan nach Neutralisation der Lösung mit Ammoniak durch Schwefelammonium gefällt (S. 25) [1]). Kobalt und Nickel, welche hierbei, sofern sie zugegen sind, mit dem Mangan niedergeschlagen werden, lassen sich, wie auf S. 30 beschrieben wurde, von demselben trennen, worauf das Mangan abermals als Sulfür gefällt wird. Enthielt das Eisen Arsen, so befindet sich dasselbe in dem Eisenoxydniederschlage und lässt sich nach dem auf S. 28 beschriebenen Verfahren bestimmen. Zur Bestimmung des Eisengehalts, welche als Controle bisweilen zweckmässig sein kann, löst man den Eisenoxydniederschlag in möglichst wenig Salzsäure, fällt durch Ammoniak in Siedhitze, wäscht (anfänglich durch Decantiren) mit heissem Wasser so lange aus, bis das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit Silberlösung nicht mehr opalisirt, trocknet, glüht im Porcellantiegel bis das Gewicht constant bleibt, und wägt das zurückbleibende Eisenoxyd plus Phosphorsäure. Eine Bestimmung des Eisens durch Maassanalyse mit Zinnchlorür in der erhaltenen Lösung ist nur dann ausführbar, wenn die meistens vorhandene, mit dem Eisenoxyd stets niederfallende und wieder in Lösung gehende kohlige Substanz vorher durch Glühen zerstört war, sei es nach beendigter Lösung des Eisens in Salpetersäure, sei es nach Fällung des Eisenoxyds.

Indirecte Manganbestimmung. Bisweilen kann die Aufgabe vorliegen, in Ferromanganen oder manganreicheren Spiegeleisensorten rasch eine annähernd genaue Manganbestimmung (auf 0,5 Proc. Differenz) auszuführen, ohne auf die übrigen Körper Rücksicht zu nehmen, ein Fall, welcher z. B. auf Bessemer- oder Martinwerken nicht selten ist. Hierfür ist ausser der im Anhange beschriebenen maassanalytischen Bestimmung eine Differenzmethode anwendbar, beruhend auf der Thatsache, dass die manganreichen Spiegeleisensorten stets durchschnittlich 5 Proc., Ferromangan mit ca. 30 bis 50 Proc. Mn durchschnittlich 5,5 Proc., bei 50 bis 70 Proc. Mn 6 Proc. und noch manganreichere Ferromangane bis zu 7 Proc. Kohlenstoff enthalten, während der Gehalt an allen sonstigen fremden Körpern (Silicium, Schwefel, Phosphor, Kupfer) zusammengenommen in sämmtlichen erwähnten Eisenmanganlegirungen durchschnittlich 0,5 Proc. beträgt. Man löst also etwa 0,5 g des zu untersuchenden Eisens bei Luftabschluss in verdünnter Schwefelsäure (S. 14),

---

[1]) Maassanalytische Manganbestimmung siehe im Anhange.

bestimmt den Eisengehalt durch titrirte Chamäleonlösung und addirt für Kohlenstoff und fremde Körper

bei einem Eisengehalte	bis 20 Proc.	.....	7,5 Proc.
" " "	" 45 "	.....	6,5 "
" " "	" 65 "	.....	6 "
" " "	über 65 "	.....	5,5 "

hinzu; der Rest ist Mangan.

Bestimmung des Chroms. In manchen Roheisensorten findet sich Chrom als unabsichtlicher Bestandtheil bis 2 Proc., im Chromstahle als constituirender Bestandtheil von 0,1 bis 1 Proc., selten darüber. Diese geringen Mengen im Verhältnisse zu der Menge des Eisens lassen eine besondere Trennungsmethode als zweckmässig erscheinen. Man löst[1]) 5 g des Roheisens oder Stahls bei Luftabschluss (wozu der auf S. 14 abgebildete Apparat geeignet ist) in einem Gemische von 200 ccm Wasser mit 25 ccm Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht, kocht einige Zeit, bis alle Gasentwickelung aufgehört hat, lässt dann so viel Wasser übersteigen, dass die Flüssigkeit auf ca. 400 ccm verdünnt ist, lässt erkalten und setzt, ohne zu filtriren, vorsichtig Baryumcarbonat in geringem, aber deutlich erkennbarem Ueberschusse hinzu, verkorkt die Flasche luftdicht und lässt mindestens 24 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen. Chromoxyd wird hierdurch gefällt, während alles in Form von Chlorür vorhandene Eisen in Lösung bleibt. Man filtrirt, wäscht rasch mit kaltem Wasser aus, spritzt den Rückstand in ein kleines Becherglas, behandelt ihn mit Salzsäure und fällt in der Siedhitze — ohne die rückständig bleibende Kohle u. s. w. abzufiltriren — durch Ammoniak sämmtliches Chromoxyd nebst etwa vorhandenen geringen Mengen Eisenoxyd aus, während alles Baryumsalz gelöst bleibt. Der Niederschlag wird auf ein kleines Filter gebracht, mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet, dann im Platintiegel, nachdem das Filter eingeäschert ist, mit 3 g Natriumcarbonat und 0,5 g Salpeter bis zum Aufhören der Gasentwickelung geschmolzen. Die Schmelze, welche alles Chrom als Natriumchromat enthält, wird mit Wasser behandelt, die entstehende Lösung von dem zurückbleibenden Eisenoxyd abfiltrirt, dann zur Abscheidung der Kieselsäure und Reduction der Chromsäure mit Alkohol zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Salzsäure behandelt, in Wasser gelöst, die Kieselsäure abfiltrirt, aus dem Filtrate Chromoxyd in Siedhitze durch Ammoniak gefällt, geglüht und gewogen.

Bei Untersuchung von chromreicheren Eisenchromlegirungen, welche bei Darstellung des Chromstahls benutzt werden, kann man in derselben Weise verfahren, verwendet jedoch nur $1/2$ bis 1 g zur Untersuchung.

Bestimmung des Wolframs. Im Wolframstahle findet man 1 bis 9 Proc., in den zur Darstellung desselben benutzten Eisenwolfram-

[1]) Methode von Galbraith, Dingler's polytechnisches Journal 226, S. 399.

legirungen bis 40 Proc. Wolfram. Man verwendet demnach 0,5 bis 2 g Eisen zur Untersuchung, zersetzt dasselbe durch längeres Erhitzen mit Königswasser, dampft zur Trockne ein, löst wieder in Salzsäure, filtrirt und wäscht mit salzsäurehaltigem Wasser aus. Der Rückstand, welcher aus Wolframsäure, Kieselsäure, Graphit und den unzersetzten Eisenverbindungen besteht, wird getrocknet, mit Natriumkaliumcarbonat unter Zusatz von etwas Salpeter geschmolzen, die Schmelze wird mit Wasser gelöst, mit Salzsäure zwei- bis dreimal zur Trockne verdampft, im Luftbade auf 120° erwärmt, wieder in Salzsäure gelöst, filtrirt und mit salzsäurehaltigem Wasser rein ausgewaschen (bei Anwendung reinen Wassers geht die Wolframsäure theilweise durchs Filter). Man trocknet, entfernt den aus Wolframsäure und Kieselsäure bestehenden Rückstand so vollständig als möglich vom Filter, äschert das letztere ein, glüht und wägt. Zur Entfernung der Kieselsäure bringt man nun ein Stückchen Ammonfluorid in den Tiegel, setzt einige Tropfen Wasser hinzu, dampft ein, erhitzt den Rückstand anfangs ganz gelinde, dann sehr allmälig bis zum Glühen und zur völligen Austreibung der Fluorverbindungen und wägt abermals. Die Differenz giebt die Kieselsäure an, entsprechend dem Siliciumgehalte des untersuchten Eisens; der Rückstand ist Wolframsäure. 1 Gewichtstheil Wolframsäure enthält $^{23}/_{29}$ Gewichtstheile metallisches Wolfram.

Schlacken. Sämmtliche Schlacken enthalten Kieselsäure (Hochofenschlacken 25 bis 65 Proc., Bessemerschlacken 12 bis 55 Proc., Herdfrisch-, Puddel- und Schweissschlacken 5 bis 35 Proc.); Aluminium, Calcium und gewöhnlich auch Magnesium finden sich reichlich in den Hochofenschlacken, in kleinen Mengen auch in den übrigen; Eisen ist in den Hochofenschlacken in einem Betrage bis zu 3 Proc., in den Bessemerschlacken bis zu 14 Proc., in den übrigen Frischschlacken bis zu 70 Proc. (theils als Oxydul, theils als Oxyd) vertreten; Manganoxydul findet sich vorwiegend in den Bessemerschlacken (30 bis 40 Proc.), in geringeren Mengen aber auch in fast allen übrigen Schlacken; Schwefel erscheint als Calciumsulfid vorwiegend in den Schlacken der Kokshochöfen, als Mangansulfid oder Mangansulfat auch in manchen Frischschlacken; Phosphorsäure findet sich in manchen Frischfeuer- und Puddelschlacken bis zu 17 Proc., in Hochofen- und Bessemerschlacken dagegen nur in Spuren.[1]) Ausserdem können Baryum, Strontium, Alkalien, Titansäure u. s. w. zugegen sein.

Viele Schlacken sind durch concentrirte Salzsäure, wenn sie im feingepulverten Zustande längere Zeit damit in mässiger Wärme behandelt werden, zersetzbar; andere müssen durch Schmelzen mit der vier- bis fünffachen Menge Natriumkaliumcarbonat aufgeschlossen werden (falls Alkalien bestimmt werden sollen, durch Ammonfluorid oder Flusssäure). Kieselsäure, Phosphorsäure, Eisenoxyde, Mangan, Aluminium, Erdalkalimetalle

---

[1]) Bessemerschlacken, bei Anwendung des neueren basischen Verfahrens gewonnen, können dagegen bis zu 14 Proc. Phosphorsäure enthalten.

und Alkalien lassen sich in derselben Weise bestimmen, wie es bei den Erzen beschrieben wurde; Schwefel lässt sich in den durch Säuren zersetzbaren Schlacken sehr genau nach der auf S. 57 beschriebenen Brommethode bestimmen, nicht zersetzbare schmilzt man mit 4 Thln. Natriumcarbonat und $^1/_2$ Thl. Salpeter, löst die Schmelze mit Wasser aus dem Tiegel, filtrirt die Oxyde des Eisens u. s. w. ab, dampft mehrmals mit Salzsäure zur Trockne, scheidet die Kieselsäure wie gewöhnlich ab und fällt die Schwefelsäure durch Baryumchlorid.

Gase. *Uebersicht.* Seit den Untersuchungen Bunsen's, Ebelmen's, Tunner's u. A. über die Zusammensetzung der Hochofengase hat sich die Erkenntniss mehr und mehr Bahn gebrochen, welche grosse Wichtigkeit solche Untersuchungen auch für den praktischen Betrieb besitzen. Denn in der Zusammensetzung der entweichenden Gase, vorzugsweise bei Hochöfen, aber auch bei manchen anderen Schmelz- und Erhitzungsapparaten, spiegelt sich der Verlauf des betreffenden Processes oft deutlicher als in der Zusammensetzung der übrigen Erzeugnisse ab; eine Bilanz der Wärmeerzeugung und des Wärmeverbrauchs im Ofen aber lässt sich nur aufstellen, wenn die Zusammensetzung der entweichenden Gase bekannt ist. Dieselbe ist nun qualitativ bei fast allen eisenhüttenmännischen Processen ziemlich übereinstimmend und ergiebt als Bestandtheile fast regelmässig Stickstoff und Kohlenoxyd; meistens Kohlensäure; häufig Wasserstoff, Kohlenwasserstoff (CH_4 und C_2H_4), bisweilen freien Sauerstoff. Sonstige gasförmige Körper (Schwefel- und Siliciumverbindungen u. s. w.) finden sich höchstwahrscheinlich ebenfalls in vielen Oefen; jedoch ist ihre Menge verhältnissmässig so gering, dass sie meistens vernachlässigt werden. Da, wie gesagt, die Untersuchung von Hochofengasen am häufigsten vorkommt und die Untersuchung anderer Gase des Eisenhüttenbetriebes im Wesentlichen mit jener übereinstimmen dürfte, so soll in Folgendem vorzugsweise auf diese Rücksicht genommen werden.

Das Probenehmen und die Staubbestimmung. Wenn Gichtgase untersucht werden sollen und der Ofen eine geschlossene Gicht besitzt, bei welcher sämmtliche Gase in einem gemeinschaftlichen Rohre vereinigt werden (Parry'scher, Langen'scher, von Hoff'scher Gichtgasfang u. a.), so erhält man eine annähernd genaue Durchschnittsprobe, wenn man jenes Rohr an einer geeigneten Stelle anbohrt, ein dünnes schmiedeeisernes Rohr (unter Umständen Bleirohr, Glasrohr oder Porcellanrohr) darin befestigt und mit dem Sammelgefässe in Verbindung setzt. Wo es thunlich ist, lässt man das Entziehungsrohr diametral durch den ganzen Querschnitt des Gasleitungsrohrs hindurchgehen und versieht es innerhalb dieses Querschnitts mit einem schmalen Längsschlitze oder auch zahlreichen Durchbohrungen, durch welche die Gase eintreten können, um in solcher Weise auch in demjenigen Falle eine

annähernd genaue Durchschnittsprobe zu erhalten, dass die Gase innerhalb des Röhrenquerschnitts nicht gleichmässig gemischt sein sollten.

Weit schwieriger wird die Aufgabe der Gewinnung einer richtigen Durchschnittsprobe, wenn nur ein Theil der Gichtgase entzogen wird, sei es durch ein in die Mitte der offenen Gicht eingehängtes Rohr (Darby'sches Rohr), sei es an den Wänden durch Oeffnungen im Schachtmauerwerke oder einen eingehängten Cylinder (Pfordt'scher Gasfang). Denn hier kommt der Umstand in Betracht, dass in Folge der Vorgänge im Ofeninnern die Gase an den Wänden kohlenoxydreicher, in der Mitte kohlensäurereicher sind, eine Probe aus dem Gasleitungsrohre demnach in derselben Weise von der durchschnittlichen Zusammensetzung abweichen wird, je nachdem die Entziehung in der Mitte oder an den Wänden stattgefunden hat. Das sicherste Mittel, diesen Uebelstand zu umgehen, ist jedenfalls die Anwendung eines interimistischen Gichtverschlusses (Deckels), durch welchen die Gase während der Probenahme sämmtlich gezwungen werden, in das Leitungsrohr einzutreten.

Es möge hier darauf hingewiesen werden, dass ausserdem die Zusammensetzung der Gase etwas differiren wird, je nachdem die Probe unmittelbar nach einem frischen Aufgichten oder längere Zeit nachher entnommen war, dass es für genaue Untersuchungen mithin rathsam ist, entweder sowohl vor als nach dem Aufgichten eine Probe zu nehmen; oder, was jedenfalls noch besser ist, die Probenahme so einzurichten, dass sie auf einen längeren Zeitabschnitt (2 bis 3 Stunden) während dessen die Begichtung regelmässig fortgeht, ausgedehnt wird. Sollen aus tieferen Stellen des Ofenschachtes Proben genommen werden, so bedient man sich gewöhnlich eines senkrechten schmiedeeisernen Rohres, welches man von oben mit den Gichten bis zur entsprechenden Tiefe niedergehen lässt, nach Bedürfniss durch Aufschrauben frischer Rohrenden verlängert und schliesslich durch ein Kniestück und Bleirohr mit dem Sammelgefässe in Verbindung setzt. Aus der Nähe der Formen wird man in vielen Fällen Gasproben in bequemer Weise erhalten, wenn man statt des senkrechten Rohrs ein horizontales Rohr durch eine Oeffnung im Mauerwerke des Ofens hineinschiebt. Da jedoch in diesen hoch erhitzten Ofenzonen eine chemische Einwirkung der Gase auf das Gasentziehungsrohr, durch welche die Zusammensetzung derselben erheblich geändert werden kann, nicht ausgeschlossen ist, ja sogar eine Schmelzung des letzteren eintreten kann, so empfiehlt Winkler mit Recht sowohl bei der Entnahme durch ein senkrechtes als durch ein wagerechtes Rohr die Anwendung einer Wasserkühlung [1]). Man lässt zu diesem Zwecke das Entziehungsrohr durch ein zweites, weiteres Rohr hindurchgehen, mit einem durchbohrten Boden versehen, in welchem das Ende des erste-

---

[1]) Dr. Clemens Winkler, Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industriegase, 1. Abtheilung: Qualitative Analyse, Freiberg 1876, S. 16; 2. Abtheilung: Quantitative Analyse, Freiberg 1877, S. 7 (nebst Abbildung).

ren wasserdicht befestigt ist; ein drittes Rohr, entweder concentrisch mit beiden oder neben dem Gasrohre excentrisch in dem weiteren Rohre befestigt, endigt in kurzer Entfernung oberhalb des Bodens des letzteren und dient zur continuirlichen Zuführung des Kühlwassers, welches alsbald das ganze äussere Rohr erfüllt, das Gasrohr umhüllt und durch einen Stutzen am vorderen Ende des weiten Rohres abfliesst. Bei einer etwa nothwendigen Verlängerung der Rohre durch Anschrauben wird jedes der äusseren Rohrenden mit einem besonderen Stutzen versehen, welcher durch einen Stopfen geschlossen wird, sobald man ein neues Rohr anschraubt. Eine solche Kühlung bei Gasentziehung aus hoch erhitzten Räumen ist für wissenschaftliche Untersuchungen auch aus dem Grunde unerlässlich, weil allein dadurch einer Vereinigung dissociirter Gase (Kohlenoxyd und Sauerstoff etc.) mit einiger Wahrscheinlichkeit vorgebeugt werden kann. Stets muss jedoch auch hierbei die Thatsache im Auge behalten werden, dass auch in den unteren Ofenzonen die Zusammensetzung der Gase an dem Umfange eines und desselben Ofenquerschnittes stets eine andere ist, als nach der Mitte zu, und man aus diesem Grunde gezwungen ist, eine grössere Anzahl Proben aus verschiedenen Stellen desselben Ofenquerschnittes zu entnehmen, wenn man nur annähernd richtige Durchschnittsresultate erhalten will.

In vielen Fällen führen die Gase der metallurgischen Oefen feste Theilchen mit sich (Kieselsäure, Sulfate, Chloride, Cyanide etc.), theils mechanisch aus der Beschickung mitgerissen, theils aus condensirten Ofenproducten bestehend, welche sich als Gichtstaub oder Flugstaub in der Leitung absetzen und deren genauere Untersuchung bisweilen wünschenswerth sein kann. Stöckmann[1]) wendet zu der Bestimmung dieser Staubmenge ein zu einer Spitze ausgezogenes, 60 bis 80 mm langes, mit geglühtem Asbest gefülltes und gewogenes Glasrohr an, welches in dem vorderen Ende des Entziehungsrohrs derartig befestigt wird, dass das Gas durch dasselbe hindurchstreichen muss, dabei seinen Staub an dem Asbest absetzend. Das hindurchgegangene Gas wird gemessen (man muss ca. 20 l Gas hindurchgehen lassen), das Glasrohr einige Zeit im Exsiccator getrocknet und gewogen. Man kann solcherart leicht die in der Volumeneinheit des Gases enthaltene Staubmenge berechnen. Ebenso lässt sich der Wassergehalt finden, wenn man hinter dem Asbestrohre ein gewogenes Chlorcalciumrohr einschaltet.

Bevor das für die Untersuchung bestimmte Gas gesammelt wird, ist es selbstverständlich erforderlich, erst einige Zeit hindurch Gas durch die Leitungsröhren hindurchströmen zu lassen, um die atmosphärische Luft vollständig aus denselben zu verdrängen.

Die Sammelgefässe. Bunsen benutzt Glasröhrchen von 40 bis 60 ccm Inhalt, an den Enden zu Spitzen ausgezogen und durch kurze

[1]) Stöckmann, Die Gase des Hochofens und der Siemens-Generatoren. Ruhrort 1876, S. 31.

Kautschukröhren zu einer Reihe verbunden. Das eine Ende dieser Reihe steht mit dem Gasentziehungsrohre, das entgegengesetzte mit einem Aspirator in Verbindung. Wenn die Röhren mit Gas gefüllt sind, erwärmt man sie gelinde, verschliesst beide Enden und schmilzt, wenn die Temperatur so weit gesunken ist, dass der äussere Luftdruck den inneren ein wenig überwiegt, mit Hülfe eines Löthrohrs jedes einzelne Röhrchen, bevor man es aus der Verbindung löst, an beiden Enden zu [1]). Dieses Verfahren ist jedoch nur anwendbar, wenn man mit geringen Gasmengen arbeitet, während die meisten für die Praxis empfehlenswerthen Untersuchungsmethoden die Aufsammlungen reichlicherer Gasmengen (einiger Liter) nothwendig erscheinen lassen. In solchem Falle giebt man zweckmässiger Weise dem Aspirator, welcher zum Hindurchsaugen der Gasprobe durch die Leitung benutzt wird, eine solche Einrichtung und Grösse, dass er zugleich als Sammelbehälter für das Gas dient. Recht einfach und geeignet ist eine von Stöckmann angewendete Form eines solchen Sammelgefässes [2]): Eine gewöhnliche, etwa 4 l grosse Säureflasche ist mit einem dreifach durchbohrten Kautschukpfropfen geschlossen. In dem einen Loche des Pfropfens steckt ein rechtwinklig umgebogenes, zur Zuleitung, sowie später für das Ablassen des Gases dienendes Glasrohr, dessen eines Ende mit der Unterkante des Stopfens abschneidet, während das herausstehende Ende durch einen Kautschukschlauch mit der Leitung beziehentlich den Apparaten für die Untersuchung verbunden, durch einen Quetschhahn aber in jedem Augenblicke verschliessbar ist; in einem zweiten Loche des Pfropfens steckt ein ebenfalls umgebogenes Glasrohr, dessen innen befindliches Ende aber bis unmittelbar über den Boden der Flasche hinabreicht, während das zweite Ende durch einen längeren, ebenfalls mit Quetschhahn versehenen Kautschukschlauch mit einem Glasrohre verbunden ist, so dass, wenn der Schlauch mit dem Rohre abwärts hängt, er als Heber wirkt, durch welchen die in der Flasche befindliche Flüssigkeit abfliesst, während durch das erstgenannte Rohr Gas angesaugt wird; taucht man aber das Rohrende in ein höher gelegenes Wassergefäss, so wirkt es als Druckrohr und treibt das Gas aus der Flasche, während diese sich mit Wasser füllt. In dem dritten Loche des Kautschukpfropfens steckt ein Thermometer. Verwendet man Wasser zur Füllung des Aspirators, so vermag dasselbe allerdings einen Theil der Gase zu lösen und dadurch die Zusammensetzung des Gasgemisches zu verändern; dieser Einfluss ist jedoch zu unbedeutend, um bei Untersuchungen für die Praxis den Annehmlichkeiten gegenüber, welche das Wasser besitzt, Berücksichtigung zu verdienen. Die zur Umgehung des erwähnten Uebelstandes vorgeschlagene Anwendung einer auf dem Wasser schwimmenden Oelschicht ist nicht allein sehr unangenehm, son-

---

[1]) Robert Bunsen, Gasometrische Methoden, 2. umgearbeitete Auflage. Braunschweig 1877, S. 5 ff.

[2]) Stöckmann, a. a. O. S. 4 mit Abbildung auf Tafel I; ferner Winkler Industriegase, 2. Abtheil. S. 17.

dern erfüllt auch, wie Winkler nachgewiesen hat, nicht einmal vollkommen ihren Zweck. Die Handhabung des Stöckmann'schen Sammelgefässes beim Füllen und Entleeren ergiebt sich ohne Weiteres aus seiner Construction. Durch Regulirung des Wasserzuflusses regulirt man den Gaszufluss in solcher Weise, dass, um möglichst gleichmässige Durchschnittsproben zu erhalten, per Stunde nicht mehr als $1^1/_2$ bis 2 l Gas aufgenommen werden.

Auch ein gewöhnlicher Gasometer, dessen unterer Ausflussstutzen durch einen Pfropfen mit hindurchgestecktem, abwärts gebogenem Glasrohre und daran befindlichem Kautschukschlauche mit Quetschhahn verschlossen ist, kann in ganz ähnlicher Weise benutzt werden. Das Gas strömt hier durch den oberen mit Hahn versehenen Messingrohrstutzen ein und aus. Soll die aufgesammelte Gasmenge gemessen werden, was am einfachsten durch Messung des ausfliessenden Wassers zu bewirken ist, dessen Raum durch das Gas eingenommen wird, so muss natürlicherweise bei beiden beschriebenen Apparaten ausser der Temperatur die Höhendifferenz der Wasserspiegel und die von der Temperatur abhängige Tension des Wasserdampfs in gebührende Berücksichtigung gezogen werden [1]).

Gang der Untersuchung. Uebersicht. Von den im Folgenden beschriebenen drei Untersuchungsmethoden giebt die als Bunsen'sche Methode bezeichnete bei genauer Durchführung sehr zuverlässige Resultate, erfordert aber eine geraume Spanne Zeit, sehr sorgfältig vorgerichtete Apparate und eine längere Uebung in gasometrischen Arbeiten. Sie eignet sich daher vorzugsweise für solche wissenschaftliche Untersuchungen, bei welchen der höchste Grad von Genauigkeit Erforderniss ist, während sie für die gewöhnlichen Untersuchungen der Praxis kaum zu empfehlen sein dürfte. Stöckmann's Methode gewährt den Vortheil, dass sie keiner anderen Apparate und Reagentien bedarf, als solcher, welche ohnehin in den meisten Laboratorien gebraucht werden; dass sie eine weit geringere Zeit beansprucht, als die Bunsen'sche (die ganze Untersuchung lässt sich ohne Schwierigkeit in 6 Stunden ausführen), und sie giebt Resultate, welche auch für wissenschaftliche Untersuchungen ausreichend genau zu sein pflegen. Dagegen ist der erforderliche Apparat etwas schwerfällig und beansprucht einen ziemlich grossen Raum im Laboratorium. Diese Methode ist vorzugsweise dann zu empfehlen, wenn zeitweise eine Reihe auf einander folgender Untersuchungen solcher Gasgemenge, welche andere Bestandtheile als Kohlensäure, Kohlenoxyd, Methan, Wasserstoff und Stickstoff nicht enthalten (z. B. Sauerstoff, Aethylen u. a.), in möglichst einfacher Weise und doch mit wissenschaftlicher Genauigkeit durchgeführt werden soll (Gichtgase der Eisenhochöfen u. a.); sie verliert an Werth oder wird sogar unbenutzbar, wenn noch andere Gase anwesend sind und bestimmt werden müssen. Orsat's Methode endlich besitzt den vorher erwähnten Methoden gegenüber zwei wesentliche Vortheile; der ganze Apparat ist leicht transportirbar, so dass man unmittelbar an Ort und Stelle die Untersuchung ausführen kann; und die erforderliche Zeitdauer der Untersuchung ist

---

[1]) Tabellen für die Berechnung: Bunsen, Gasometrische Methoden, 2. Aufl., S. 357; Stöckmann, Die Gase des Hohofens und der Siemens-Generatoren, S. 53.

eine so abgekürzte, dass man, wenn man von der Verbrennungsanalyse absieht, in ca. 15 Minuten die ganze Arbeit incl. der erforderlichen Vorbereitungen beendigen kann. Diese Thatsachen haben dem letzteren Verfahren in der neuesten Zeit mit Recht eine sehr ausgedehnte Verwendung überall da verschafft, wo es sich lediglich um eine Controle der Verbrennung durch häufige Untersuchung der Rauchgase handelt. Dagegen sind die Resultate der Analyse allerdings nicht so genau, um in allen Fällen für wissenschaftliche Zwecke benutzt werden zu können (Differenzen bei den Absorptionsresultaten 0,5 bis 1 Proc.) und verlieren vorzugsweise dann an Zuverlässigkeit, wenn neben Kohlensäure, Kohlenoxyd, Stickstoff und Sauerstoff noch andere Gase, insbesondere Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffe, in solchen Mengen vorhanden sind, dass eine Bestimmung derselben nothwendig wird.

Bunsen's Methode[1]). Man benutzt eine mit Millimetertheilung versehene Absorptionsröhre, Fig. 14, von ungefähr 14 ccm Inhalt, *füllt* sie mit Quecksilber und lässt im Quecksilberbade das Gas von unten her in der Röhre aufsteigen, indem man entweder die Spitze des Bunsen'schen Sammelrohrs (s. oben) unterhalb der Oeffnung abbricht oder auch aus einem der beschriebenen grösseren Sammelbehälter durch ein gebogenes Glasrohr das Gas zuleitet. In letzterem Falle, und sofern Wasser als Sperrflüssigkeit diente, führt man das Gas, um es vollständig zu trocknen, durch Chlorcalciumapparate; im ersteren Falle pflegt dasselbe schon vor dem Auffangen getrocknet zu werden. Schlimmsten Falls muss man durch Einführung geschmolzener, an einem Platindrahte befestigter Chlorcalciumkugeln in die Absorptionsröhre die Trocknung ausführen. Nun beobachtet man mit Hülfe eines Fernrohrs den Quecksilberstand im Absorptionsrohre und notirt denselben nebst Barometer- und Thermometerstand, um die erforderlichen Correctionen des Volumens auf Normaldruck (760 mm Quecksilbersäule) und Normaltemperatur (0° C.) vorzunehmen[2]).

Fig. 14.



Die quantitative Untersuchung des Gasgemisches beginnt mit der Absorption der Kohlensäure. Man führt eine Kugel aus Aetzkali, welche an einem Platindrahte angegossen und so wasserhaltig ist, dass sie noch Eindrücke vom Fingernagel annimmt, in die Röhre und setzt sie längere Zeit (24 Stunden lang) der Einwirkung des Gases aus. Dann wird sie entfernt und das Volumen gemessen. War A das Volumen des trocknen Gases vor Absorption der Kohlensäure, B das Volumen nach der Absorption, so ist $\frac{100\,(A - B)}{A}$ der Procentgehalt des Gases an Kohlensäure.

Enthielt das Gas freien Sauerstoff (Hochofengase aus der Formengegend, Verbrennungsgase bei Flammöfen etc.),

[1]) Bunsen, a. a. O. S. 48, 123, 135; Percy-Wedding, Eisenhüttenkunde, 2. Abtheilung, S. 398.

[2]) Vergl. u. a. Winkler, Industriegase, 2. Abtheil., S. 58.

so folgt jetzt die Absorption desselben durch eine Papiermachékugel, welche mit einer alkalischen concentrirten Lösung von pyrogallussaurem Kalium getränkt ist. Auch diese Absorption erfordert längere Zeit und unter Umständen Erneuerung der Kugel. Da das Gas hierbei leicht etwas Wasserdampf aufnimmt, so trocknet man es, bevor das Volumen ermittelt wird, durch die Einbringung einer trocknen Kugel aus Aetzkali. Die Berechnung des Procentgehaltes erfolgt dann in ganz analoger Weise, wie bei der Kohlensäurebestimmung.

Fig. 15.



Enthält das Gasgemisch Aethylen (Elayl, ölbildendes oder schweres Kohlenwasserstoffgas, C_2H_4), so wird dasselbe nunmehr durch eine Kokskugel, welche mit einer gesättigten, aber noch flüssigen Lösung von wasserfreier Schwefelsäure in concentrirter wasserhaltiger getränkt ist, absorbirt und der Procentgehalt wie oben berechnet.

Das übrig bleibende Gemisch, welches jetzt noch Wasserstoff, Kohlenoxyd, Methan (leichtes Kohlenwasserstoffgas, CH_4) und Stickstoff enthalten kann, wird alsdann mit Hülfe einer Quecksilberwanne in einen Verbrennungseudiometer, Fig. 15, gebracht, bestehend aus einer Röhre von demselben Durchmesser wie das Absorptionsrohr (20 mm) und wie dieses mit Millimetertheilung versehen, aber 500 bis 600 mm lang und mit zwei eingeschmolzenen Platindrähten zum Hindurchschlagen des elektrischen Funkens versehen. Das Volumen des in dem Eudiometer vorhandenen Gases (auf Normaldruck und Normaltemperatur reducirt) sei $= a$. Da zu befürchten ist, dass wegen eines zu reichlichen Stickstoffgehalts die Verbrennung nur unvollständig erfolgen könnte, fügt man jetzt ein gemessenes Volumen Wasserstoff (jedoch nicht mehr als $^1/_7$ bis $^1/_{10}$ Volumen des vorhandenen Gasvolumens) hinzu, es sei das Gasvolumen nach dem Hinzufügen von Wasserstoff $= b$; alsdann ein für die vollständige Verbrennung ausreichendes Volumen Sauerstoff (ca. $^1/_2$ bis $^2/_3$ des nach Zusatz von Wasserstoff vorhandenen Gasvolumens), wodurch das gesammte Gasvolumen auf die Grösse c vermehrt werden möge. Nun leitet man den elektrischen Funken hindurch, während das Eudiometer gegen eine mit Kautschuk überzogene Korkplatte gepresst wird. Das nach der Explosion hinterbliebene und unter Berücksichtigung der Tension des gebildeten Wasserdampfs reducirte Gasvolumen sei $= d$. Man absorbirt nun das entstandene Kohlendioxyd durch eine feuchte Kalikugel. Im Rückstande bleibt Stickstoff und der überschüssig zugesetzte Sauerstoff. Das Volumen dieser beiden Gase sei $= e$. Man leitet jetzt Wasserstoff im Ueberschusse hinzu, misst das nunmehr vorhandene Volumen f, verbrennt abermals mit Hülfe des elektrischen Funkens und misst den Rückstand g. Für die Berechnung der einzelnen Bestandtheile hat man

nun folgende Formeln[1]): Zuerst berechnet man die Menge v_n des vorhandenen Stickstoffs. Dieselbe ergiebt sich aus den einzelnen gemessenen Gasmengen zu: $v_n = e - \frac{1}{3}(f - g)$. Zieht man das Volumen v_n ab von dem ursprünglichen Gesammtvolumen a des Gasgemisches vor dem Hinzufügen des Wasserstoffs, so erhält man das gemeinschaftliche Volumen der drei brennbaren Gase Kohlenoxyd, Wasserstoff und Grubengas: $V = a - v_n$. Das Volumen des bei der ersten Explosion entstandenen Kohlendioxyds ist offenbar: $V_k = d - e$; die Contraction des ursprünglichen Gasgemenges bei der Verbrennung: $V_c = c - d - \frac{3}{2}(b - a)$. Sind diese Werthe berechnet, so ergiebt sich hieraus das Volumen des Kohlenoxyds: $v_k = \frac{1}{3} V_k + V - \frac{2}{3} V_c$. Die Menge des vorhandenen Methans beträgt $v_g = \frac{2}{3} V_k + \frac{2}{3} V_c - V$.; die Menge des vorhandenen Wasserstoffs: $v_w = V - V_k$. Selbstverständlich muss, wenn richtig gerechnet wurde, $v_k + v_g + v_n = V$, und $V + v_n = a$, d. h. gleich der Gesammtmenge des untersuchten Gases sein.

Stöckmann's Methode[2]). Das Princip derselben ist folgendes: Die Gase werden mit dem oben beschriebenen, zugleich als Sammelgefäss dienenden Aspirator aus der Leitung, beziehentlich dem Hochofen abgesaugt. Zwischen Aspirator und Gasleitung befinden sich gewogene Absorptionsapparate für Wasserdampf und Kohlensäure, und weil die Gase immer Staub mitführen, ist dem Chlorcalcium vorher eine (oben beschriebene) mit ausgeglühtem Asbest gefüllte Röhre vorgelegt, um den Staub zurückzuhalten. Wasserdampf und Kohlensäure werden also schon während der Probenahme ihrem Gewichte nach bestimmt, und in dem Aspirator sammeln sich Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff (Grubengas), Wasserstoff und Stickstoff, deren Volumen in der Flasche mit Hülfe einer an der Wassergrenze angeklebten Papiermarke sich später ohne Schwierigkeit ermitteln lässt. Nunmehr schaltet man die Absorptionsapparate für Wasser und Kohlensäure, sowie überhaupt die Verbindung mit der Gasquelle aus und geht an die Untersuchung der gesammelten Gase, welche durch Verbrennung der drei erstgenannten Gase mit glühendem Kupferoxyd, Wägen der Verbrennungsproducte, Aufsammeln und Messen des übrig bleibenden Stickstoffs bewirkt wird. Zu diesem Zwecke leitet man das Gas aus dem Sammelbehälter, indem man letzteres durch Höherstellen des äusseren Wassergefässes in einen Gasometer verwandelt, zunächst durch Chlorcalciumröhren, um es zu trocknen, dann durch eine mit glühendem Kupferoxyd gefüllte und in einem Verbrennungsapparate, wie in Fig. 12 a. S. 48 abgebildet, gelagerte Glas- oder Porcellanröhre, hierauf durch ein gewogenes Chlorcalciumrohr zur Aufnahme des entstandenen Wassers, dann durch einen gewogenen Kaliapparat zur Absorption des Kohlendioxydes und sammelt schliesslich den übrig bleibenden Stickstoff in einem eben solchen aber etwas kleineren Aspirator als zur Aufnahme des

---

[1]) Bunsen, Gasometrische Methoden, 2. Aufl., S. 68.

[2]) Stöckmann, Die Gase des Hochofens und der Siemens-Generatoren, S. 3.

unverbrannten Gases diente, welcher sich am anderen Ende des Verbrennungsapparats befindet. Wenn eine genügende Menge Gas hindurch gegangen ist, markirt man wieder die Wasserstände in beiden Flaschen, notirt die Druckhöhen und Temperatur, um daraus später die absolute Menge des verbrauchten Gases wie des übrig gebliebenen Stickstoffs zu ermitteln, während die Gewichtszunahme der Absorptionsapparate zur Berechnung der verbrannten Mengen von Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff und Wasserstoff dient. Hieraus ergiebt sich dann durch weitere Rechnung die Zusammensetzung des ursprünglich im Aspirator vorhandenen Gasgemenges. Bezeichnet man nämlich mit p das Gewicht des Kohlendioxyds in Grammen, welche 100 ccm verbranntes Gas geliefert haben, mit q das Gewicht des Wassers in Grammen, welches 100 ccm verbranntes Gas geliefert haben, mit a das Gewicht des Kohlendioxyds, welches durch Verbrennung von 1 ccm Kohlenoxyd erzeugt wird (0,0019714 g); mit b das Gewicht des Wassers, welches durch Verbrennung von 1 ccm Wasserstoff erzeugt wird (0,0008065 g), mit z die Summe der Volumina der brennbaren Gase (CO, CH_4, H) in 100 Thln. des durch das Verbrennungsrohr hindurchgegangenen Gasgemisches (es ergiebt sich dieser Werth, wenn man durch Messung des übrig gebliebenen Stickstoffs dessen Procentgehalt N in dem Gesammtvolumen berechnet: $z = 100 - N$); mit

α das Volumen des Kohlenoxyds
β " " " Methans
γ " " " Wasserstoffs
} in 100 Volumtheilen Gas; also $\alpha + \beta + \gamma = z$,

so ergeben folgende Formeln die Volumina der einzelnen Gemengtheile in dem verbrannten Gase:

$$1.\quad \alpha = \frac{1}{2}\left(\frac{p}{a} - \frac{q}{b} + z\right)$$

$$2.\quad \beta = \frac{1}{2}\left(\frac{p}{a} + \frac{q}{b} - z\right)$$

$$3.\quad \gamma = z - \frac{p}{a}.$$

Ermittelt man nun das Gewicht des in dem ursprünglichen Gasgemenge vorhandenen Kohlendioxyds aus der Gewichtszunahme des angewendeten Kaliapparats und berechnet hieraus das Verhältniss des Volumens desselben zu der ganzen Gasmenge, so erhält man leicht die Zusammensetzung des zu untersuchenden Gases.

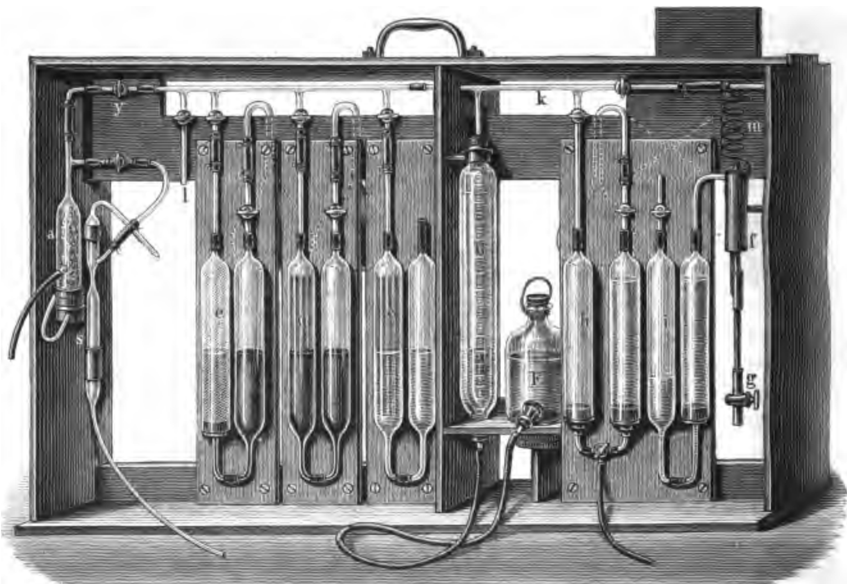
Enthielt das Gasgemenge Aethylen, (C_2H_4), so muss dasselbe beim Aufsammeln in einem U-Rohre absorbirt werden, welches zwischen den Chlorcalciumröhren und dem Kaliapparate eingeschaltet und mit Bimssteinstücken gefüllt ist, welche mit einer Lösung von wasserfreier Schwefelsäure in concentrirter wasserhaltiger getränkt sind.

Orsat's Methode[1]). Dieselbe beruht auf der Anwendung eines

[1]) M. Orsat, Note sur l'analyse industrielle des gaz, Paris 1877; Cl. Winkler, Industriegase, 2. Abtheil., S. 198.

eigenthümlich construirten Apparats, in welchem zunächst das vorhandene Kohlendioxyd, der Sauerstoff und das Kohlenoxyd durch Absorption, die übrigen Gase durch Verbrennung bestimmt werden. Der betreffende Apparat ist in Fig. 16 abgebildet und hat folgende Einrichtung [1]. *b* ist ein

Fig. 16.



graduirtes Sammelrohr von 50, 100 oder 200 ccm Inhalt, durch einen Wassermantel umgeben, um raschen Temperaturschwankungen vorzubeugen; das untere Ende desselben steht durch einen Kautschukschlauch mit der Flasche *F* in Verbindung, welche mit Wasser von Zimmertemperatur gefüllt ist. Durch Heben oder Senken der letzteren ist man ebenso wie bei dem oben beschriebenen Stöckmann'schen Aspirator im Stande, entweder die Messröhre mit Wasser anzufüllen und ein in derselben enthaltenes Gas zu verdrängen, oder das Wasser abfliessen zu lassen und Gas anzusaugen. Das zu untersuchende Gas strömt auf der linken Seite des Apparates, nachdem der Hahn *y* geöffnet worden ist, durch den zum Zurückhalten von Staub u. s. w. mit Asbest oder Baumwolle gefüllten Trichter *a* und das obere horizontale Glasrohr nach dem Sammelrohre. *s* ist eine Saugpumpe (Injector) zum Absaugen der in der Rohrleitung befindlichen Luft, *l* ein offenes Rohr mit Hahn ebenfalls zum Auslassen der eingeschlossenen Luft oder des überschüssigen Gases. Die drei U-förmigen, durch T-Stücke mit der Gasleitung verbundenen Röhren zwischen *a* und *b* sind Absorptionsgefässe; und zwar enthält *c* Kalilauge zur Ab-

[1]) Bezugsquelle M. M. Orsat, Paris, Rue de la victoire 29.

sorption des Kohlendioxydes, *d* alkalische Pyrogallussäure zur Absorption des Sauerstoffs, *e* Kupferoxydul-Ammoniak zur Absorption von Kohlenoxyd; die Gefässe *c* und *d* enthalten zur Vergrösserung der Berührungsoberfläche offene Glasröhren, das Gefäss *c* Kupferdrahtgewebe. Die rechts befindlichen Schenkel der Absorptionsröhren sind entweder offen (bei *c*) oder münden in einen schlaffen, mit wenig Luft gefüllten Kautschukbeutel; bei dem Gefässe *d* wird dann durch die Pyrogallussäure der eingeschlossenen Luft rasch der Sauerstoff entzogen, so dass nur noch Stickstoff sich über der Flüssigkeit befindet. Bevor das Sammelgefäss *b* mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt wird, lässt man bei geöffnetem Hahne *l* und geschlossenem Hahne *y* durch Anheben der Flasche *F* Wasser in *b* emporsteigen, schliesst dann *l* und öffnet den Hahn oberhalb des linken Schenkels der Absorptionsröhre *c*, worauf man *F* wieder senkt. Alsbald steigt die Absorptionsflüssigkeit in dem linken Schenkel von *c* empor, bis sie eine dicht unter dem Hahne angebrachte Marke erreicht; nun wird zur Verhinderung des weiteren Aufsteigens der Hahn geschlossen. In derselben Weise lässt man die Flüssigkeiten in den linken Schenkeln von *d* und *e* bis zu den betreffenden Marken aufsteigen. Schliesst der Apparat dicht, so müssen dieselben jetzt, so lange die Hähne geschlossen bleiben, ihren Stand unverändert beibehalten. Nun lässt man das zu untersuchende Gas durch den Hahn *y* zutreten, versäumt aber nicht, die atmosphärische Luft durch mehrmalige Entleerung des Apparats mit Hülfe der Pumpe *s* oder durch Heben der Flasche *F* nach Schliessen des Hahns *y* und Oeffnen des Hahns *l* vollständig zu verdrängen, bevor die Messröhre *b* mit dem zur Untersuchung bestimmten Gase gefüllt wird. Dann lässt man das Gas bis etwas über die Marke der Messröhre hinaus eintreten, schliesst *y* und lässt, indem man die Flüssigkeitsspiegel in *F* und *b* vorsichtig gleichstellt, den Ueberschuss von Gas durch *l* entweichen. Man hat in solcher Weise ein bestimmtes, der Grösse des Sammelgefässes entsprechendes Volumen unter den in der umgebenden Luft herrschenden Druck- und Temperaturverhältnissen zum Abschlusse gebracht und beginnt nun mit der Absorption der einzelnen Gasbestandtheile. Zunächst öffnet man den Hahn des Gefässes *c*, lässt durch Heben der Flasche *F* das Gas nach *c* übertreten, wobei es mit den von der Kalilösung benetzten Glasröhren in Berührung kommt und von dieser energisch absorbirt wird, während die Lösung selbst in den rechten Schenkel des Gefässes zurückweicht, und wiederholt durch abwechselndes Heben und Senken der Flasche *F* dieses Spiel so oft, als noch Absorption zu bemerken ist. Dann lässt man die Flüssigkeit in *c* wieder bis zur Marke emporsteigen, schliesst den Hahn, stellt die Wasserspiegel im Sammelgefässe *b* und der Messflasche gleich und liest die eingetretene Volumenverminderung ab, welche dem Gehalte des Gases an Kohlensäure entspricht. Ebenso absorbirt man den Sauerstoff, falls solcher vorhanden ist, im Rohre *d*, das Kohlenoxyd im Rohre *e* und behält schliesslich im Sammelrohre den Stickstoff des Gasgemenges übrig, aber auch Wasser-

stoff und Kohlenwasserstoffe, sofern dieselben zugegen waren. Zur Verbrennung und Bestimmung dieser letzteren Gase dienen die rechts von der Flasche *F* befindlichen Theile des Apparates. Durch das horizontale, mit Hahn versehene Rohr *k* steht das Sammelgefäss *b* in Verbindung mit dem aus Platin gefertigten Schlangenrohre *m*, welches in dem mit Wasser gefüllten U-Rohre *i* endigt. Letzteres dient lediglich als Behälter für das aus der Messröhre kommende Gas. *f* ist ein Gasbrenner, von dem Gashahne *g* aus gespeist, um das Schlangenrohr *m* rasch zum Glühen erhitzen zu können. Durch eine Abzweigung mit Hahn ist ausserdem mit dem Apparate das U-Rohr *h* verbunden, welches ein Zinkplättchen nebst verdünnter Schwefelsäure enthält; wird der Hahn über *h* geöffnet, so tritt die Schwefelsäure aus dem rechten Schenkel in den linken über und es beginnt sofort Wasserstoffentwickelung; wird der Hahn geschlossen, so drängt das entwickelte Gas die Schwefelsäure zurück und die Gasentwickelung hört auf. Von dem nach der Absorption in *b* enthaltenen Gasrückstande benutzt man nur einen Theil ($^1/_2$ bis $^1/_3$) zur Untersuchung, indem man das übrige Gas, welches zu Controlbestimmungen dienen kann, einstweilen in dem Gefässe *d* einschliesst. Alsdann lässt man zu dem übrigen in *b* befindlichen Gase ungefähr $^1/_4$ bis $^1/_3$ seines Volumens Wasserstoffgas treten und mischt mit Hülfe der Flasche *F* die 2- bis $2^1/_2$fache Menge des gesammten vorhandenen Gasvolumens atmosphärische Luft hinzu. Nun erhitzt man das Platinrohr zum Glühen und leitet das Gas langsam zwei- bis dreimal vorwärts und rückwärts hindurch, bis die Verbrennung beendet ist. Dann dreht man den Gasbrenner aus, lässt das zurückbleibende Gas einige Male durch das rasch erkaltende Platinrohr hindurchgehen, wobei es sich abkühlt, und liest die eingetretene Volumenverringerung ab. Hierauf absorbirt man zuerst die entstandene Kohlensäure in *c*, endlich den überschüssig zugesetzten Sauerstoff in *d*. Da man nun weiss, dass die zur Verbrennung zugeführte atmosphärische Luft aus 21 Volumprocenten Sauerstoff und 79 Volumprocenten Stickstoff bestand, ferner dass der zugefügte Wasserstoff sein halbes Volumen Sauerstoff zur Verbrennung erforderte, endlich dass der in den Gasen enthaltene Kohlenstoff ein ebenso grosses Volumen Sauerstoff erforderte als Kohlensäure erzeugt wurde; so besitzt man sämmtliche Unterlagen für die Berechnung der Mengen der verbrannten Gase und des ursprünglich vorhanden gewesenen Stickstoffs.

Die Form und Anwendung des Orsat'schen Apparats wird erheblich vereinfacht, wenn Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe nicht oder doch nur in so geringen Mengen vorkommen, dass ihre Anwesenheit vernachlässigt werden kann, sie also ohne Weiteres mit dem zurückbleibenden Stickstoff gemessen werden (z. B. Gase der Cupolöfen und Flammöfen; selbst bei den Gichtgasen mancher, nur mit verkohlten Brennstoffen gespeister Hochöfen dürften, sofern man nicht auf ganz genaue Ermittelung Werth legt, die genannten Bestandtheile ausser Acht gelassen werden können). Der ganze (rechts befindliche) Verbrennungsapparat fällt

dann fort und der Apparat enthält ausser dem Sammelbehälter *b* nebst Flasche *F* nur die drei (bei Abwesenheit freien Sauerstoffs nur zwei) Absorptionsgefässe [1]).

Nachträge. Maassanalytische Bestimmung des Mangans in Erzen und Eisenhüttenerzeugnissen. (Nach John Pattinson.)

Uebersicht. Diese Methode, welche rasch ausführbar ist (in 2 bis höchstens 3 Stunden) und einfache Reagentien erfordert, giebt bei einiger Uebung recht zuverlässige Resultate und ist deshalb solchen Eisenhüttenlaboratorien angelegentlichst zu empfehlen, in welchen öfter wiederkehrende Manganbestimmungen — insbesondere also bei der Darstellung und Verwendung manganhaltiger Roheisensorten und Rohmangane — vorkommen. Dieselbe beruht auf der Ausfällung des Mangans als Mangandioxyd aus neutralisirter Lösung, Reduction und Auflösen des Niederschlages durch Behandeln mit saurer Eisenoxydullösung, deren ursprünglicher Eisenoxydulgehalt bekannt war, und Ermittelung der zur Reduction nach der Formel $MnO_2 + 2FeO = MnO + Fe_2O_3$ verbrauchten Eisenmenge aus der Differenz durch maassanalytische Bestimmung des in der Lösung rückständig gebliebenen Eisenoxyduls, woraus sich alsdann durch einfache Rechnung die Menge des Mangans ergiebt.

Damit der Manganniederschlag genau die Zusammensetzung MnO_2 besitze, ist es nothwendig, dass die zu untersuchende Lösung mindestens halb so viel Eisen (als Chlorid) enthalte als Mangan; bei Untersuchung von wirklichen Eisenerzen, Ferromanganen mit einem Eisengehalte bis zu 50 Proc., Spiegeleisen und manganärmeren Eisensorten wird dieser Bedingung in vollem Umfange ohne Weiteres genügt; bei Untersuchung von eigentlichen Manganerzen und Rohmanganen dagegen ist es erforderlich, den Eisengehalt der Lösung, welche nach der unten gegebenen Vorschrift bereitet wird, durch Hinzufügen einer entsprechenden Menge manganfreier Eisenchloridlösung der obigen Vorschrift entsprechend anzureichern.

Enthält der zu untersuchende Körper Blei, Kupfer, Nickel oder Kobalt, so würde für sehr genaue Bestimmungen eine zuvorige Abscheidung dieser Metalle nothwendig sein, da dieselben ebenfalls wie Mangan höhere Oxydationsstufen bilden, welche oxydirend auf Eisenoxydul wirken; in den allermeisten Fällen ist jedoch die Menge jener Körper in den Erzen oder Eisenhüttenerzeugnissen eine so geringe, dass ihre Anwesen-

---

[1]) Solche einfachere Apparate sind theils von der oben genannten Bezugsquelle theils in etwas geänderter Ausführung von Warmbrunn, Quilitz & Comp. in Berlin, Rosenthalerstrasse, oder in noch anderer Form von W. J. Rohrbeck, Firma J. F. Luhme & Comp. in Berlin, Königsgrätzer Strasse, zu beziehen, welche auch die Absorptionsflüssigkeiten liefern. Nach Ferd. Fischer genügt eine einmalige Füllung von Kalilauge oder Pyrogallussäure für 60, von Kupferoxydullösung für 100 Untersuchungen.

heit bei Untersuchungen der Praxis ohne Bedenken vernachlässigt werden kann.

Reagentien: 1. Eine Lösung von Calciumhypochlorit, dargestellt durch Behandeln von 15 g käuflichem Chlorkalk (Bleichkalk) mit 1 l destillirtem Wasser in der Kälte, worauf die klare Lösung — nöthigenfalls durch ein Filter — von dem ungelösten Rückstande abgegossen und in gut verstöpselter Flasche aufbewahrt wird [1]).

2. Calciumcarbonat, dargestellt durch Fällung einer Chlorcalciumlösung mit Natriumcarbonat bei circa 80° C., wobei ein geringer Ueberschuss von Chlorcalcium in der Lösung zurückbleiben muss, Auswaschen des Niederschlages durch Decantation und Trocknen.

3. Saure Eisenvitriollösung, dargestellt durch Auflösen von 50 g krystallisirtem Eisenvitriol in einem Gemische von 250 g englischer Schwefelsäure und 750 g Wasser.

4. Chamäleonlösung, wie sie zur Eisen- und Calciumbestimmung benutzt wird (vergl. S. 13) und deren Titer auf Eisen in der früher beschriebenen Weise bestimmt ist [2]). Man multiplicirt das Eisentiter, d. h. die durch 1 ccm der Lösung nachgewiesene Eisenmenge mit 0,491, um sogleich das Titer auf Mangan für die in Rede stehende Methode zu erhalten.

Manganbestimmung in Erzen. Man löst in einem Becherglase von 400 bis 500 ccm Inhalt von manganreichen Erzen 0,5 g, von manganärmeren 1 bis 2 g in möglichst wenig Salzsäure auf (bei Gegenwart organischer Substanz nach vorausgegangenem Glühen, bei eisenoxydulhaltigen Erzen unter Zusatz von Salpetersäure), dampft zur Vertreibung der überschüssigen Säure im Wasserbade zur Syrupconsistenz ein und setzt zu dem Rückstande behutsam nur soviel kaltes Wasser, dass das Eisenchlorid sich mit gelber Farbe löst. Zu der kalten Lösung fügt man nun, ohne zu filtriren, nach und nach unter stetem Umrühren so viel Calciumcarbonat, bis die Lösung eine orangerothe Färbung angenommen hat, alsdann 50 bis 60 ccm der Calciumhypochloritlösung, hierauf kochendes Wasser in solcher Menge, dass die Lösung auf circa 70° C. erwärmt wird, und unmittelbar darauf 1,2 bis 1,6 g Calciumcarbonat (bei eisenreichen Lösungen mehr, bei eisenärmeren weniger), welches vorher abgewogen und bereit gestellt war. Ein kleiner Ueberschuss des Calciumcarbonats ist nothwendig; man prüft also, nachdem man die Flüssigkeit tüchtig umgerührt hat, ob am Boden noch kleine Rückstände desselben ungelöst zurückgeblieben sind und setzt andernfalls vorsichtig noch eine kleine Menge davon hinzu, sucht jedoch einen allzu

---

[1]) Nach Angabe des Erfinders kann die Calciumhypochloritlösung durch eine gesättigte Bromlösung in Wasser ersetzt werden, doch habe ich unter Benutzung der letzteren weniger gute Resultate erhalten.

[2]) Pattinson benutzt statt dessen Kaliumpyrochromatlösung (Kaliumbichromat); vergl. S. 18.

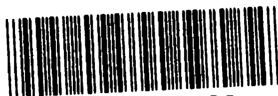
beträchtlichen Ueberschuss nach Möglichkeit zu vermeiden. Alles vorhandene Eisen und Mangan werden gefällt. Man rührt die Flüssigkeit, welche deutlich nach Chlor riechen muss, noch einige Minuten um, bis die Kohlensäureentwickelung aufgehört hat, lässt den entstandenen Niederschlag absitzen, filtrirt und wäscht mit warmem oder kaltem Wasser aus, bis das Durchlaufende keine Reaction auf freies Chlor mehr erkennen lässt (Prüfung durch einen Tropfen mit Stärke versetzter Jodkaliumlösung), was nach 15 bis 20 Minuten beendet zu sein pflegt. Den ausgewaschenen Niederschlag bringt man sammt Filter in das vorher zur Fällung benutzte Becherglas, in welchem noch kleine am Glase haftende Mengen des Niederschlages zurück geblieben zu sein pflegen und misst mit Hülfe einer Pipette 40 bis 50 ccm der Eisenvitriollösung hinzu. Es erfolgt in wenigen Minuten vollständige Lösung unter Reduction des Mangandioxyds zu Manganoxydul. Die Lösung wird mit der doppelten bis dreifachen Menge Wasser verdünnt und nun mit der schon bereit gestellten Chamäleonlösung aus einer Bürette in bekannter Weise titrirt. Die Anwesenheit des Filters beeinträchtigt nicht merklich die Richtigkeit der Bestimmung. Eine ganz gleiche Menge der Eisenvitriollösung als zum Auflösen des Niederschlages benutzt wurde, behandelt man in derselben Weise mit Chamäleonlösung; die Differenz der verbrauchten Cubikcentimeter in beiden Lösungen ergiebt diejenige Menge Eisen, welche zur Reduction des Mangandioxyds verbraucht worden war und somit auch der oben mitgetheilten Beziehung zufolge die vorhandene Menge von Mangan. Für 40 ccm der in oben beschriebener Weise bereiteten Eisenlösung sind circa 46 ccm der nach Seite 13 bereiteten Chamäleonlösung erforderlich.

Manganbestimmung in Rohmanganen, Roheisen und schmiedbarem Eisen. Man löst von Rohmangan so viel, dass die Lösung 0,10 bis 0,15 g Mangan enthält, in Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure auf und fügt nöthigenfalls zur Anreicherung des Eisengehalts Eisenchloridlösung hinzu; von Spiegeleisen mit 10 bis 25 Proc. Mangan löst man 0,5 g, von gewöhnlichem Roheisen 1 bis 2 g, von schmiedbarem Eisen 3 g. Die Lösungen werden wie oben beschrieben behandelt; zur Fällung gebraucht man 1,2 bis 2,3 g Calciumcarbonat, je nachdem mehr oder weniger Eisen zugegen ist. Damit jedoch aus eisenreichen Lösungen nicht durch die stürmische Kohlensäureentwickelung das Chlor mit fortgerissen werde, ohne oxydirend zu wirken, setzt man bei diesen circa 1 g des Carbonats schon vor der Calciumhypochloritlösung hinzu, den Rest, also circa 1,3 g, später.

Siliciumbestimmung im Eisen nach M. Brown. Dieselbe ist vorzugsweise dann empfehlenswerth, wenn andere Körper als Silicium nicht bestimmt werden sollen. Man behandelt 1 g des zu untersuchenden Eisens mit 25 ccm Salpetersäure von 1,2 specif. Gew. unter Erhitzen bis zur völligen

Auflösung alles Löslichen, setzt alsdann 35 bis 40 ccm verdünnte Schwefelsäure (1:4) hinzu und erhitzt die Lösung auf einem Wasser- oder Sandbade so lange, bis die Salpetersäure verflüchtigt ist. Nun kühlt man ab, fügt vorsichtig 40 bis 50 ccm Wasser hinzu, erwärmt bis zur völligen Lösung des weissen Eisensalzes und filtrirt heiss. Den Rückstand wäscht man zuerst so lange mit heissem Wasser aus, bis das Filtrat keine Reaction auf Eisenoxyd mehr erkennen lässt, dann vier Mal mit heisser Salzsäure von 1,12 specif. Gew., schliesslich wieder mit heissem Wasser bis zur völligen Entfernung der Salzsäure. Man trocknet und glüht im schrägstehenden Platintiegel, bis die zurückbleibende Kieselsäure rein weiss erscheint (bei Untersuchung von graphitreichem Roheisen pflegen hierzu 2 bis 3 Stunden Zeit erforderlich zu sein).

SACHREGISTER.


89074782582
b89074782582a

